

Numéro d'ordre D.U: 2076
EDSPIC : 500

UNIVERSITE BLAISE PASCAL
(U.F.R. de Recherche Scientifique et Technique)

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES POUR L'INGENIEUR

THESE

Présentée par
Samir CHELDA

pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE
(Spécialité : Matériaux et Composants pour l'Electronique)

**Simulation du parcours des électrons élastiques dans les
matériaux et structures. Application à la spectroscopie du pic
élastique multi-modes MM-EPES**

Soutenue publiquement le 25 novembre 2010, devant le jury :

Christian JARDIN
Georges GERGELY
Alain DUBUS
Christine ROBERT GOUMET
Bernard GRUZZA
Luc BIDEUX

Président
Rapporteur et examinateur
Rapporteur et examinateur
Encadrant
Co-directeur de thèse
Directeur de thèse

PREPAREE AU SEIN DU LABORATOIRE DES SCIENCES DES MATERIAUX POUR L'ELECTRONIQUE ET
D'AUTOMATIQUE (LASMEA)

*A Ouassila,
A mes Parents,
et aux gens que j'aime.*

Remerciements

Ce travail de thèse s'est déroulé au Laboratoire des Sciences des Matériaux pour l'Electronique et d'Automatique (LASMEA) de l'Université Blaise Pascal, au sein de l'équipe de Surfaces et Interfaces dirigée par le professeur Bernard Gruzza.

Je remercie Monsieur Christian JARDIN professeur à l'université Lyon 1, d'avoir accepté d'examiner mon travail et de présider mon jury de thèse. Je souhaite remercier également György Gergely, Professeur à l'Institut de Physique appliquée et de Sciences des Matériaux de l'Académie des Sciences de Hongrie à Budapest et Monsieur Alain DUBUS professeur Facultés des sciences appliquées à l'université de Bruxelles (merci pour le séjour à Bruxelles!), d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail et pour l'attention qu'ils ont portée à ce manuscrit.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude aux trois personnes qui ont encadré ce travail: mon directeur de thèse, Monsieur Bernard Gruzza, professeur à l'Université Blaise Pascal et mon co-directeur Monsieur Luc Bideux, professeur à l'Université Blaise Pascal. Mes remerciements vont également à Madame ROBERT-GOUMET, Maître de Conférence HDR, pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse avec intérêt et enthousiasme, et avoir assumé la fonction de co-encadreur de thèse. Qu'ils trouvent ici le témoignage de ma considération et de ma gratitude pour leurs soutiens et les précieux conseils qu'ils m'ont apportés.

Merci Bernard et Luc de m'avoir accueillie dans votre équipe, de m'avoir fait confiance et de m'avoir donnée l'opportunité d'évoluer dans le domaine de la physique des surfaces. Je vous remercie de m'avoir laissé une certaine liberté pour gérer cette thèse tout en bien me dirigeant. Merci pour votre encadrement, votre écoute et vos conseils. Bien sûr sans oublier notre discussion au bar le NORA merci Bernard.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Guillaume Monier, Assistant ingénieur de recherche de l'équipe de Surfaces et Interfaces. Merci pour ton aide précieuse, ta grande disponibilité. Malgré les problèmes rencontrés avec le bâti, chaque ouverture a été un plaisir et m'a permis d'en apprendre un peu plus sur les bâtis UHV. Ce fut un plaisir de travailler avec toi.

Je tiens à remercier l'équipe réacteur et capteur pour leur soutien.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Madame Zineb BENAMMARA professeur à l'université Sidi Bel Abbes qui a toujours été là pour me faire bénéficier de ses conseils et sa sympathie.

Sans oublié aussi Monsieur Oscar Awitor professeur à l'université d'Auvergne pour la réalisation de masque AAO à l'échelle nanométrique.

Au cour de ma thèse, j'ai eu la chance de la chance de m'initier à l'enseignement supérieur en tant que Moniteur et Vacataire à l'IUT Mesure Physiques à l'Université d'Auvergne de Clermont Ferrand. Je voulais à cette occasion remercier tout particulièrement Monsieur Pierre Bezborodko et Hubert Coitout maitres de conférences à l'Université d'Auvergne qui m'ont fait de leurs savoir faire, sans oublier tous les membres l'IUT Mesure Physiques à l'Université d'Auvergne .

Bon courage à toi Mohamed Amin Ali et bonne continuation, ne t'inquiètes pas tu trouveras les masques.

D'une manière générale, je remercie tous les membres du LASMEA et plus particulièrement le groupe MATELEC qui m'ont aidée pendant ces années de thèse.

Je souhaite remercier aussi Fanfan (Françoise Bohaud), Christine Turcat, Pascale Ballet et Eliane de Dea pour leur aide et leur disponibilité.

Aussi, un grand merci à Anne-Marie Gélinaud, de CASIMIR à Clermont Ferrand, pour toutes les belles images MEB, pour ton soutien, ton écoute et tes conseils. Sans oublier bien sûr la menthe.

Je souhaite aussi remercier mes amis pour tous les bons moments partagés et le bonheur que vous m'avez apporté: Ahmed, Hichem, Ouail, Nadir, Fatma, Ismail, Omar, Nabila, Igno, Michaëlla, Sanaa, Réda, Hala, Kaddour, Mohamed Chaaban, Nouredine

Je tiens aussi à remercier mon meilleur ami Kadiro qui a été toujours présent à mes cotés.

Pour finir j'exprime toute ma gratitude à ma famille pour le soutien qu'elle m'a apporté, mes parents, ma sœur Sarah, ma petite nièce Malak, mes frères Yassine et Amine mes beaux parents sans oublier Mehdi n'est ce pas Ouassila !! et plus particulièrement à ma femme Ouassila qui m'a épaulée, qui a su être présente dans tous les moments et qui a fait preuve d'une patience sans bornes au cours de ces quatre années de thèse.

Et surtout je remercie ALLAH le tout puissant de m'avoir donné le courage et la volonté de mener à terme ce présent travail.

Enfin, je tiens à dédier ma thèse à ma fille Rahma là où elle est (que rabbi yerhmek et yerham-na).

Table de matières

| | |
|-----------------------------------|----------|
| Introduction générale..... | 1 |
|-----------------------------------|----------|

Chapitre I : Techniques d'analyse de surfaces - élaboration d'échantillons nanoporeux

| | |
|---------------------------|----------|
| Introduction | 4 |
|---------------------------|----------|

| | |
|---|----------|
| I.1 Description des dispositifs expérimentaux ultra-vide | 4 |
|---|----------|

| | |
|---|----|
| I.1.1 Bâtis ultra vide | 4 |
| I.1.2 Obtention et contrôle du vide..... | 4 |
| I.1.3 Différents éléments constituant le bâti..... | 6 |
| I.1.4 Le porte échantillon et le système de chauffage | 10 |
| I.1.5 La cellule d'évaporation d'or | 10 |
| I.1.6 Analyseurs d'électrons..... | 11 |
| I.1.6.1 Analyseur à champ retardateur (RFA) | 12 |
| I.1.6.2 Analyseur hémisphérique (HSA) | 18 |
| I.1.7 Canon à ions..... | 21 |
| I.1.8 Canon à électrons | 21 |
| I.1.9 Source de rayons X | 22 |

| | |
|--|-----------|
| I.2 Techniques d'analyse de surfaces..... | 22 |
|--|-----------|

| | |
|--|----|
| I.2.1 La spectroscopie du pic élastique E.P.E.S | 23 |
| I.2.1.1 Principe de l'E.P.E.S | 23 |
| I.2.1.2 Procédure expérimentale pour la détermination du η_e^{RFA} absolu avec un RFA | 24 |
| I.2.1.3 Résultats expérimentaux | 30 |
| I.2.2 La spectroscopie des électrons Auger A.E.S | 31 |
| I.2.3 La spectroscopie des pertes d'énergie E.E.L.S | 33 |
| I.2.4 Le microscope électronique à balayage MEB..... | 34 |

| | |
|---|-----------|
| I. 3 Elaboration d'échantillons nanoporeux | 35 |
|---|-----------|

| | |
|--|----|
| I.3.1 Fabrication de masques d'alumine (AAO) | 35 |
| I.3.2 Réalisation des substrats de Si(111) poreux par bombardement ionique | 37 |
| I.3.3 Traitement d'images sous Matlab | 38 |

| | |
|--------------------------|-----------|
| Conclusions | 39 |
|--------------------------|-----------|

| | |
|--|-----------|
| Références bibliographiques | 41 |
|--|-----------|

Chapitre II : Simulation Monte - Carlo (MC1) associée à la spectroscopie des électrons rétrodiffusés élastiquement (E.P.E.S) adaptée à l'échelle submicrométrique

| | |
|---|------------|
| Introduction | 44 |
| II.1 Méthode Monte-Carlo appliquée au cheminement des électrons dans le matériau | |
| II.1.1 Interaction électron – matière | 45 |
| II.1.2 Approche théorique de la diffusion élastique | 46 |
| II.1.3 Programme de simulation MC du parcours des électrons dans le matériau | 53 |
| II.1.3.1 Génération de nombres aléatoires | 53 |
| II.1.3.2 Calcul du parcours des électrons dans la matière | 54 |
| II.1.3.3 Modélisation de la structure de l'échantillon | 58 |
| II.1.3.4 Programmation | 59 |
| II.2 Résultats obtenus par la simulation MC1 | 67 |
| II.2.1 Influence de l'énergie primaire des électrons incidents sur le η_e | 67 |
| II.2.2 La dépendance angulaire du coefficient de réflexion élastique | 68 |
| II.2.2.1 Distribution angulaire 2D | 68 |
| II.2.2.2 Distribution angulaire 3D | 72 |
| II.2.3 Libre parcours moyens inélastique λ_i | 73 |
| II.2.4 Profondeur d'analyse | 76 |
| II.3 Applications de la simulation MC1 | 77 |
| II.3.1 Détermination de la transmission de l'analyseur hémisphérique | 77 |
| II.3.2 Dépôt des couches d'or sur des substrats d'argent et de cuivre | 81 |
| II.3.2.1 Caractérisation par spectroscopie AES du mode de croissance | 82 |
| II.3.2.2 Caractérisation par spectroscopie EPES du mode de croissance | 85 |
| II.3.3 Programme de simulation MC1 adapté à une surface rugueuse (MC1-SR) | 92 |
| II.3.3.1 Modélisation d'une surface rugueuse en créneaux | 92 |
| II.3.3.2 Changement de repère | 93 |
| II.3.3.3 Définition de l'effet d'ombrage direct et indirect | 95 |
| II.3.3.4 Incidence non normale sur les créneaux | 100 |
| II.3.3.5 Exécution de la simulation MC1-SR | 102 |
| II.3.3.6 Etude d'une surface en créneaux de silicium | 103 |
| II.3.4 Précisions sur le nombre de diffusions élastiques simples et multiples | 109 |
| II.3.5 Précisions complémentaires à propos du tirage du libre parcours élastique | 110 |
| Conclusions | 111 |
| Références bibliographiques | 113 |

Chapitre III: Nouvelle simulation MC2 associée à la spectroscopie des électrons rétrodiffusés élastiquement (E.P.E.S) adaptée à l'échelle nanométrique

| | |
|---|------------|
| Introduction | 118 |
| III.1 Probabilités d'excitations de surface | 118 |
| III.1.1 Nombres d'excitations de surface | 121 |
| III.1.2 Définition de la zone de surface | 123 |
| III.1.3 Probabilités pour qu'un électron traverse la surface sans perte d'énergie | 124 |
| III.1.4 Représentation graphique de la probabilité ${}^0P_\beta$ par un nomogramme..... | 125 |
| III.1.5 Remarques et discussions à propos du SEP | 127 |
| III.2 Description de la méthode de simulation adaptée à l'échelle nanométrique | 132 |
| III.2.1 Théorie et modèle de simulation MC2 | 132 |
| III.2.1.1 Effet d'excitation de surface..... | 133 |
| III.2.1.2 Effet d'excitation de volume | 133 |
| III.2.1.3 Théorie de l'EPES | 134 |
| III.2.2 La méthode MC en détails..... | 135 |
| III.2.2.1 Définition et calcul de la probabilité de diffusion élastique des électrons | 136 |
| III.2.2.2 Détermination des angles de diffusion | 139 |
| III.2.2.3 Calcul de la probabilité de l'interaction inélastique entre deux plans atomiques | 140 |
| III.2.3 Programmation | 140 |
| III.2.3.1 Repérage des coordonnées de l'électron | 141 |
| III.2.3.2 Définition des programmes | 141 |
| III.2.3.3 Exécution du programme de simulation MC2..... | 142 |
| III.2.3.4 Schéma général du programme de la simulation MC2 | 143 |
| III.3 Résultats obtenus par la simulation MC2 | 144 |
| III.3.1 Comparaison des rapports η_e obtenus théoriquement et par la simulation MC2 ... | 144 |
| III.3.2 La diffusion simple et multiple | 146 |
| III.3.3 La surface d'échappement des électrons réfléchis élastiquement..... | 147 |
| III.3.4 Facteurs d'influence sur le coefficient de réflexion élastique η_e^{RFA} | 148 |
| III.3.4.1 L'orientation cristallographique | 148 |
| III.3.4.2 Les plasmons de surface | 152 |
| III.3.4.3 Influence des pertes d'énergie de surface sur le libre parcours moyen inélastique λ_i | 157 |
| III.3.5 Provenance des électrons | 160 |

Introduction générale

Pour comprendre la physique des dispositifs électroniques et optoélectroniques, ou les phénomènes de surface en métallurgie et microcatalyse, les recherches en caractérisation des surfaces par différentes spectroscopies ont entraîné une expansion vertigineuse de leur domaine d'applications. La spectroscopie du pic élastique EPES (Elastic Peak Electron Spectroscopy) est une des spectroscopies électroniques utilisées pour caractériser les surfaces. Nous trouvons aussi les spectroscopies plus classiques comme la spectroscopie des électrons Auger AES (Auger Electron Spectroscopy), des photoélectrons XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy), des pertes d'énergie EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy), toutes ces spectroscopies sont basées essentiellement sur la diffusion élastique et inélastique des électrons. Ces électrons dont l'énergie cinétique porte l'information sont détectés par des analyseurs spécifiques. La spectroscopie EPES est basée essentiellement sur la rétrodiffusion élastique, elle permet de mesurer le pourcentage d'électrons réfléchis sans perte d'énergie par la surface d'un échantillon soumis à un bombardement électronique. C'est une méthode non destructive et extrêmement sensible à la surface. En effet, en modulant l'énergie primaire des électrons il est possible de faire varier cette sensibilité, la spectroscopie associée est appelée multi-modes EPES (acronyme MM-EPES). C'est dans ce cadre que se situe le travail de maîtrise. Le but est d'apporter une compréhension la plus complète possible des phénomènes d'interactions des électrons, cela à l'aide d'une simulation informatique basée sur les méthodes Monte Carlo. Les résultats de cette simulation contribuent de manière essentielle à l'interprétation des résultats obtenus par EPES.

A l'aide d'une méthode basée sur une description couche par couche du matériau, nous avons réalisé un programme informatique permettant de modéliser le cheminement des électrons dans les différentes couches atomiques. La simulation développée dans ce travail dépend de nombreux paramètres comme par exemple: la nature du matériau à étudier, l'énergie des électrons incidents, les pertes énergétiques de surface et la compacité des plans atomiques du substrat. De plus, nous avons pu constater l'apport original de la spectroscopie EPES associée à la simulation, dans l'étude de la structuration des surfaces à l'échelle micrométrique et nanométrique.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire des Sciences et Matériaux pour l'Electronique et d'Automatique (UMR-CNRS-6602) au sein de l'équipe surfaces et interfaces. Celle-ci possède une expertise de plus de 20 ans dans la spectroscopie du pic élastique, notamment dans l'obtention du coefficient élastique η_e pour différents matériaux (pur, binaire, alliage et poreux) en utilisant différents spectromètres (CMA, HSA et RFA). L'EPES a été largement utilisé pour l'obtention de valeurs du libre parcours moyen

inélastique λ_i , paramètre fondamental pour l'interprétation quantitative des spectres électroniques. L'EPES s'est aussi avéré très utile pour l'étude d'hétérostructures compte tenu de sa sensibilité de surface.

Ce manuscrit comporte trois chapitres. Le premier chapitre est consacré à la présentation du dispositif expérimental, aux rappels des techniques d'analyses de surface, notamment la spectroscopie du pic élastique (EPES) ainsi qu'à la technique d'élaboration de surfaces nanoporeuses.

Dans le second chapitre, nous présenterons la contribution de la méthode Monte-Carlo associée à la spectroscopie des électrons rétrodiffusés élastiquement (E.P.E.S) applicable à l'échelle submicrométrique que nous avons appelée MC1. Nous montrons ensuite les résultats obtenus à l'aide de cette simulation. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous présenterons une simulation appelée (MC1-SR) adaptée aux surfaces rugueuses à l'échelle micrométrique

Enfin dans le dernier chapitre, nous présentons d'abord les idées qui ont conduit à l'obtention d'une nouvelle simulation adaptée à des échelles nanométriques. En effet cette simulation notée MC2 prend en compte les effets de surface et l'orientation cristallographique du substrat. La première partie de ce chapitre est consacrée à l'état de l'art sur la détermination de la probabilité d'excitation de surface, puis, une description détaillée du programme MC2 et les résultats obtenus sont présentés pour différentes orientations cristallographiques en montrant l'influence des pertes de surface. Ensuite, nous nous sommes attachés au développement des expressions analytiques adaptées à un analyseur à quatre grilles (RFA). Nous présentons par la suite la faisabilité de la méthode pour la détermination du libre parcours moyen inélastique pour un échantillon de silicium. Enfin, nous présenterons une version de la simulation appelée MC2-NP (*Monte-Carlo des surfaces Nanoporeuses Périodiques*) adaptée à l'étude de surfaces avec des pores auto-organisés de tailles nanométriques.

CHAPITRE I

TECHNIQUES D'ANALYSE DE SURFACES ET ÉLABORATION D'ÉCHANTILLONS POREUX

I.1 Description des dispositifs expérimentaux

I.2 Techniques d'analyse de surfaces

I.3 Elaboration des échantillons poreux

Introduction

Dans ce premier chapitre, nous décrivons les bâtis expérimentaux, les différentes techniques d'analyses de surface utilisées et la méthode d'élaboration d'échantillons nanoporeux.

La première partie est donc consacrée aux différents éléments constituant les bâtis expérimentaux ultra-vide (analyseur à champs retardateur, analyseur hémisphérique, canon à électrons, canon à ions,.....).

La deuxième partie présente un rappel des principes de fonctionnement des différents moyens de caractérisation de surfaces (spectroscopies électroniques : EPES, AES, EELS et microscope électronique : MEB). Nous nous intéressons plus particulièrement à la spectroscopie du pic élastique dont l'acronyme est E.P.E.S (Elastic Peak Electron Spectroscopy).

Dans la troisième partie de ce chapitre, nous présenterons la réalisation de masques d'alumine par voie électrochimique ayant permis de réaliser des surfaces nanoporeuses.

I.1 Description des dispositifs expérimentaux ultra-vide

I.1.1 Bâtis ultra vide

L'étude des propriétés de la surface à l'échelle atomique nécessite de placer l'échantillon dans une enceinte en acier inoxydable dont la pression est inférieure à 10^{-8} Pa: vide très poussé, qualifié d'ultra vide (UHV pour Ultra High Vacuum). Cela permet d'éviter toute contamination de la surface de l'échantillon et de réaliser des caractérisations dans un environnement propre et contrôlé.

I.1.2 Obtention et contrôle du vide

Pour assurer un vide poussé dans l'enceinte, il est nécessaire de coupler plusieurs types de pompes:

- une pompe à palettes : permet de ramener la pression atmosphérique à une pression de l'ordre 10^{-1} Pa. Elle est constituée d'un rotor muni de palettes, excentré à l'intérieur d'un stator, pouvant donner une vitesse de pompage de 50 l/s. La rotation du rotor entraîne les particules de l'enceinte, qui vont ensuite être comprimées entre les palettes. Cette compression commande alors l'ouverture de la vanne de sortie, permettant le rejet des particules vers le milieu extérieur ;

- une pompe turbo-moléculaire : (pompage secondaire) permet d'atteindre un vide de l'ordre de 10^{-5} Pa. Elle se compose d'une série de roues à ailettes qui tournent à une vitesse de 72 000 tours/min. Les particules sont entraînées vers le système de refoulement qui est assuré par une pompe primaire ;

Afin de poursuivre la descente en pression, il est nécessaire d'étuver l'enceinte. Cet étuvage consiste à chauffer pendant le pompage, l'ensemble du dispositif expérimental. Ce chauffage s'effectue grâce à des cordons chauffants et à une lampe à émission infrarouge d'une puissance de 1500 W située à l'intérieur du bâti.

- une pompe ionique à diodes : permet d'obtenir un vide de l'ordre de 10^{-8} Pa. Son fonctionnement continu maintient l'ultra-vide indispensable à l'intérieur du bâti. Son principe est basé sur deux phénomènes : l'ionisation des molécules de gaz puis le piégeage des molécules ionisées qui sont adsorbées ensuite sur des plaques de titane.

Le tableau suivant résume les étapes essentielles pour l'obtention des différents niveaux de vide :

| Vide primaire | | | Vide Secondaire | | | | Ultra-Vide | | | |
|------------------|----|---|-------------------------|-----------|-----------|-----------|---------------|-----------|-----------|--------------|
| 100 | 10 | 1 | 10^{-1} | 10^{-2} | 10^{-3} | 10^{-4} | 10^{-5} | 10^{-6} | 10^{-7} | 10^{-8} Pa |
| Pompe à palettes | | | Pompe Turbo-moléculaire | | | | Pompe Ionique | | | |

Tab I.1: tableau résumant les différentes étapes de pompage

Différents types de jauges permettent le contrôle du vide dans les enceintes au cours de étapes de pompage:

- la jauge Bayard-Alpert permet la mesure des pressions de 10^{-4} à 10^{-9} Pa. Elle est composée d'un filament, d'une grille et d'un collecteur. Le principe de cette jauge consiste à chauffer un filament par effet joule. Une partie des électrons émis sont attirés par la grille polarisée positivement et l'autre partie ionise les molécules de gaz résiduelles. Les ions formés sont repoussés par la grille et collectés par un filament central. Le courant résultant est fonction de la pression ;

- la jauge type Penning est un modèle utilisé pour mesurer un vide secondaire 10^{-1} - 10^{-5} Pa. Elle est constituée d'une anode placée entre deux cathodes et l'ensemble est plongé dans un champ magnétique. Sous l'action d'une haute tension, les électrons émis par la cathode sont déviés de leur trajectoire vers l'anode sous l'effet du champ magnétique. Ses électrons vont subir des chocs ionisants avec les particules gazeuses présentes et le courant résultant de la collecte des ions sur les cathodes est fonction de la pression de l'enceinte ;

- la jauge thermocouple permet de mesurer un vide allant de 100 à 10^{-1} Pa. Elle est composée d'un filament métallique qui est chauffé par passage d'un courant électrique. La température du filament dépendra de la perte d'énergie due à la conduction thermique du gaz qui l'entoure et par conséquent de la pression de ce gaz.

I.1.3 Différents éléments constituant le bâti

Au cours de ma recherche, j'ai réalisé des expériences sur deux bâtis ultra-vides différents. Ces bâtis ont été utilisés précédemment pour la réalisation de couches minces [1,2] et la nitruration de surfaces de semi-conducteurs [3,4].

J'ai participé au début de ma thèse, à la mise en place d'un nouveau bâti (bâti 12) permettant une analyse complète de la surface d'un échantillon en regroupant deux bâtis existant. L'interconnexion de ces enceintes en environnement ultravide est devenue inévitable, pour pouvoir transférer des échantillons d'une enceinte à l'autre sans polluer la surface des échantillons.

Ce nouveau dispositif expérimental se divise en trois parties (cf. figs I.1 et I.2): une chambre d'introduction rapide, une première chambre de préparation et d'analyse comprenant un analyseur RFA (Retarding Field Analyser) et des cellules d'évaporation ainsi qu'une deuxième chambre d'analyse constitue d'un analyseur HSA (HemiSpherical Analyser) et d'une source à rayons X.

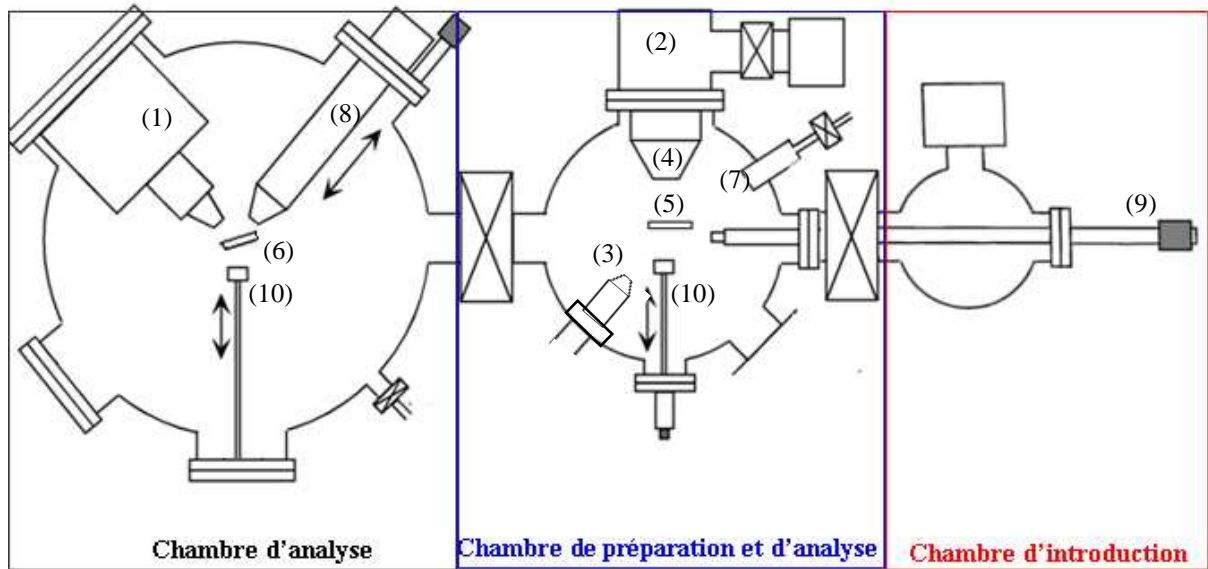


Figure I.1: schématisation du bâti ultra vide 12 vue du dessus.

- (1) Analyseur hémisphérique (HSA),
- (2) Analyseur à champs retardateur (RFA),
- (3) Canon à ions,
- (4) Canon à électrons,
- (5) Porte échantillon chauffant et parking,
- (6) Porte échantillon non chauffant,
- (7) Cellule d'évaporation d'or,
- (8) Source de rayon X,
- (9) Canne de transfert,
- (10) Fourchette pour le positionnement de l'échantillon sur le porte échantillon.

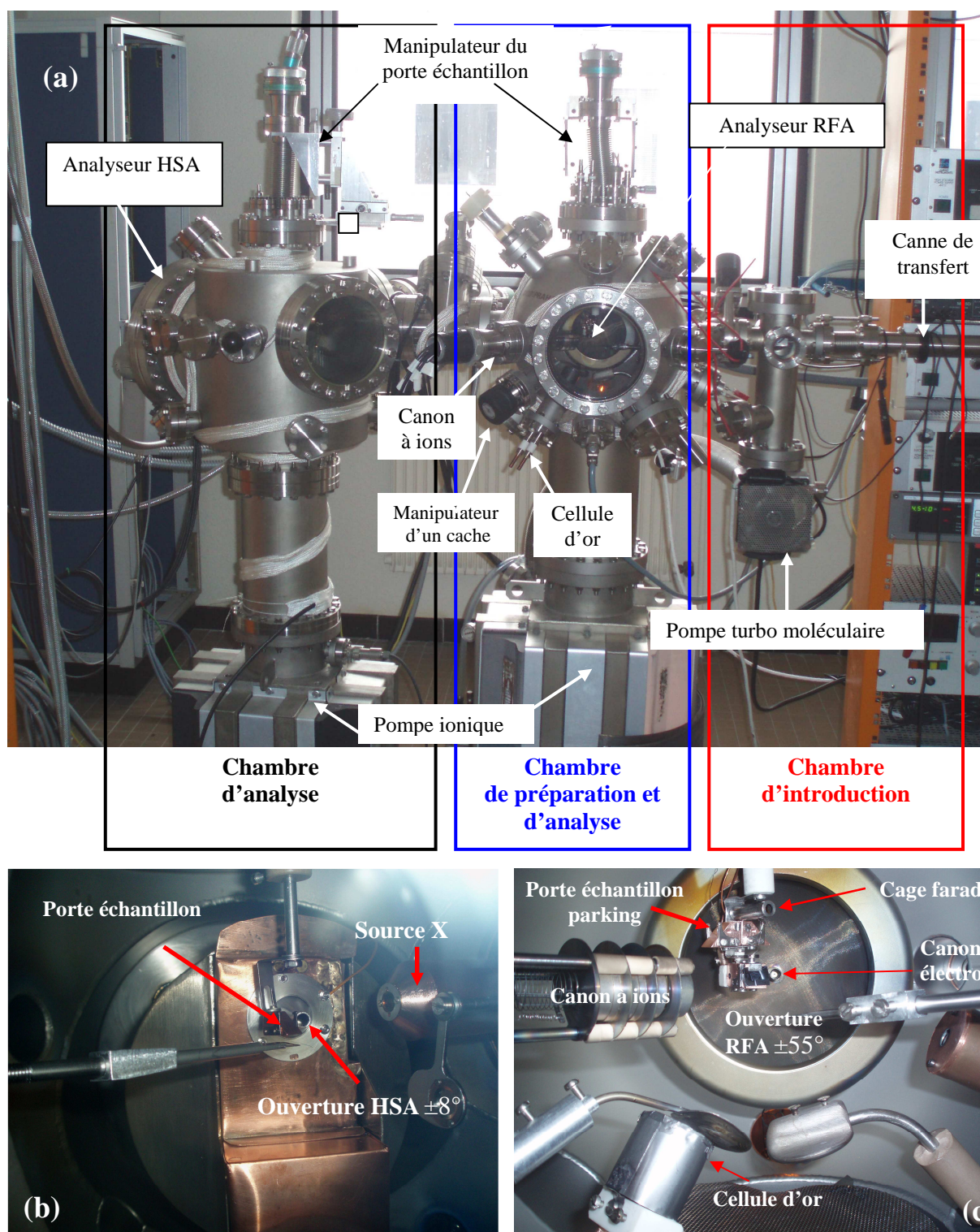


Figure I.2 : (a) photographies du bâti ultra vide 12, (b) l'intérieur de la chambre d'analyse et (c) l'intérieur de la chambre de préparation

Le deuxième bâti (cf. fig I.3) est composé aussi de différents appareils d'analyse de surfaces. L'analyse des électrons est faite par un analyseur HSA EA125 de haute résolution de marque OMICRON [7].

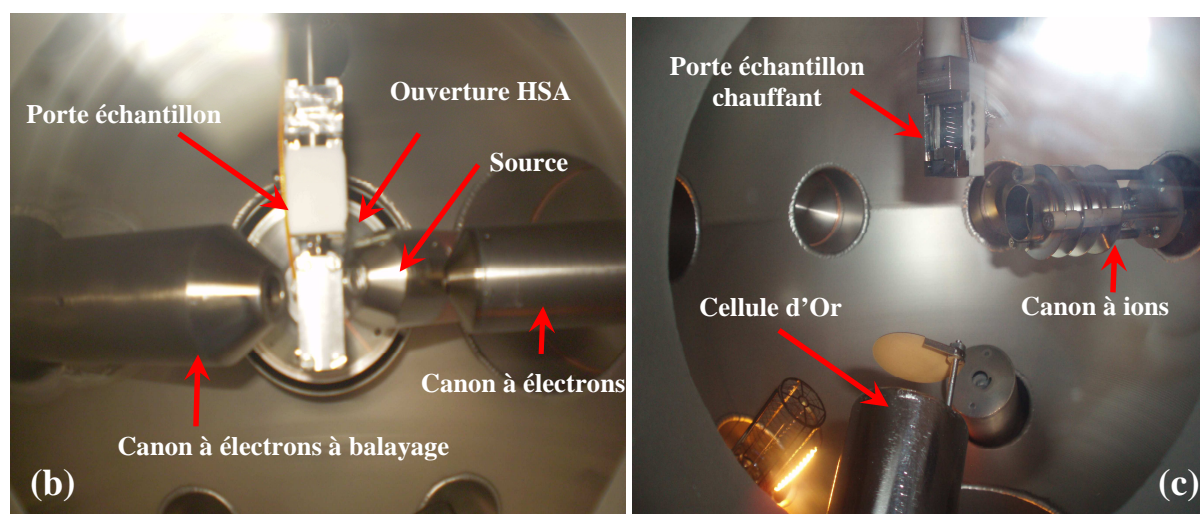
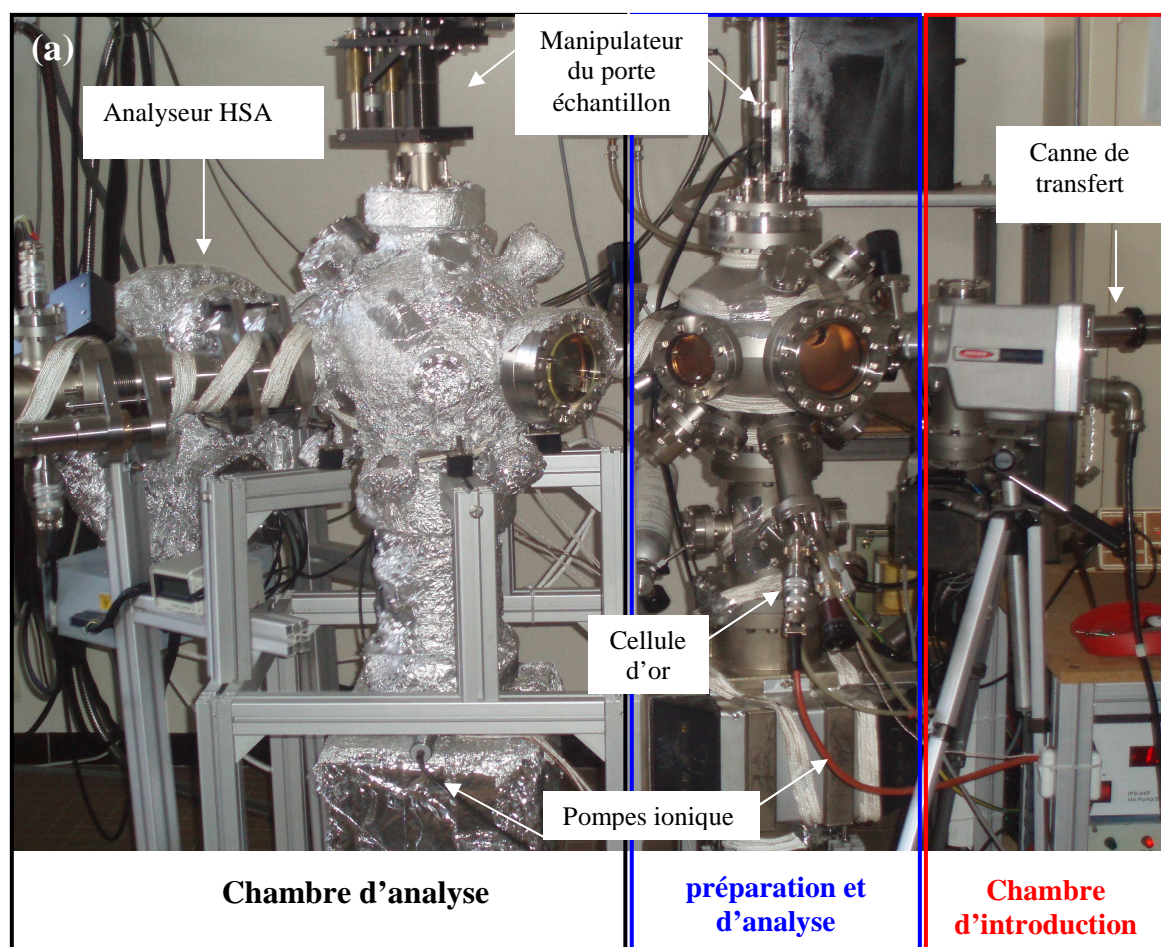


Figure I.3 : (a) photographies du bâti ultra vide, (b) l'intérieur de la chambre d'analyse et (c) l'intérieur de la chambre de préparation

I.1.4 Le porte échantillon et le système de chauffage

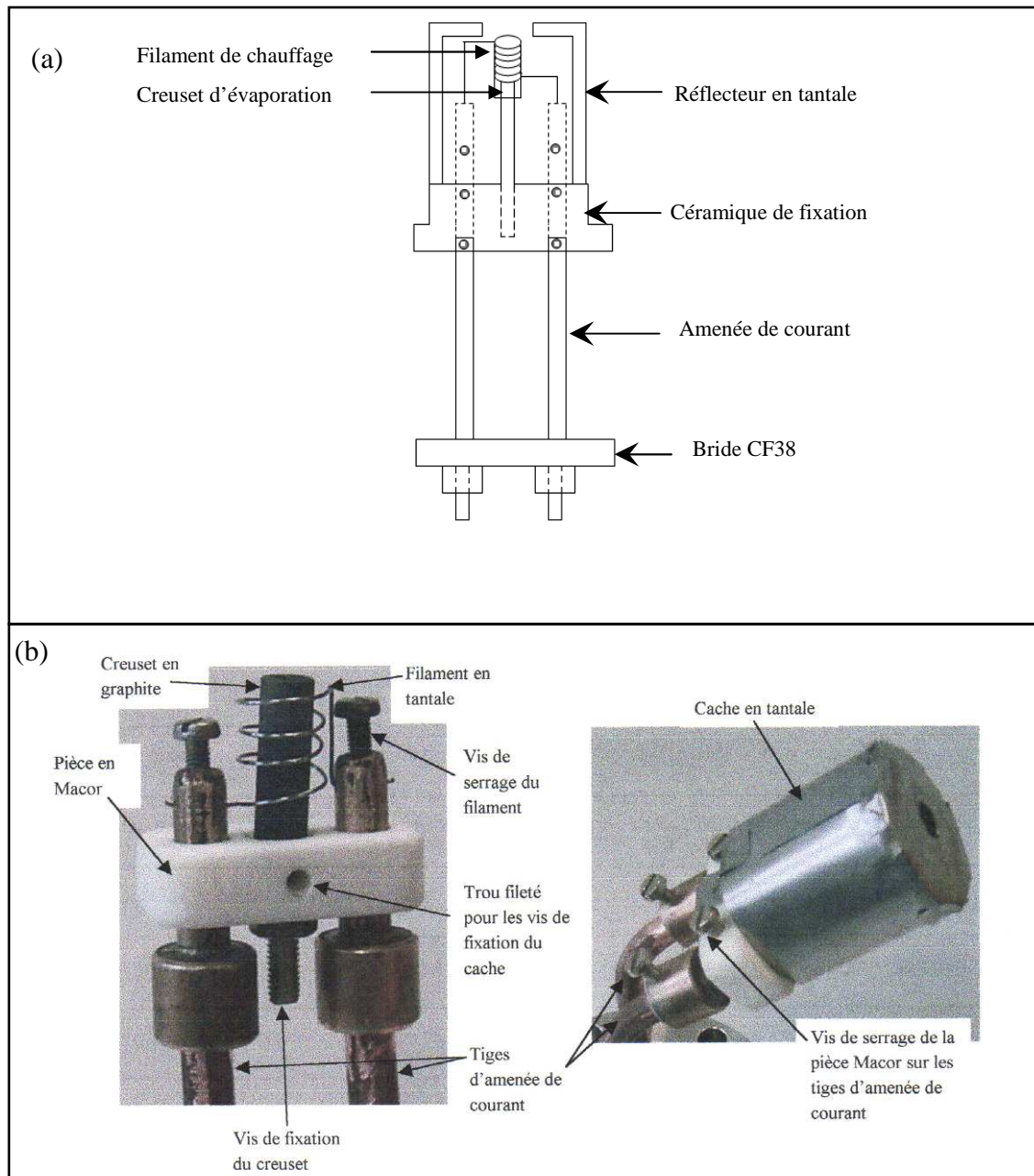
Les deux bâtis sont équipés d'un porte échantillon multidirectionnel qui se situe au centre de l'enceinte. Pour le bâti 12, la chambre de préparation et d'analyse (cf. fig. I.2) peut recevoir 3 échantillons. Les portes échantillons sont composés de deux parties : une partie que l'on appelle parking qui permet de stocker deux échantillons et une partie analyse. Le porte échantillon en cuivre permet une bonne conduction thermique et électrique et possède un système de chauffage. Le thermocouple chromel /alumel contrôle la température. Une cage de Faraday, positionnée au dessus des échantillons est isolée du porte échantillon par une céramique, permet de mesurer le courant du faisceau d'électrons primaire (cf. fig I.2c).

Pour le bâti 2 (cf. fig I.3a) : la chambre de préparation est équipée d'un porte échantillon de forme parallélépipédique rectangulaire fabriqué à base de MACCOR (cf. fig I.3(c)). Le MACCOR est un très bon isolant thermique à hautes températures (800°C-1000°C).

I.1.5 La cellule d'évaporation d'or

La cellule d'évaporation d'or sous UHV fonctionne par chauffage à l'aide d'un filament métallique en tantale. Elle est constituée de quatre parties (cf. fig I.4(a)):

- une céramique isolante (MACCOR) (cf. fig I.4(b)), ayant pour rôle de faciliter le positionnement du creuset par rapport au filament ;
- un cache métallique vissé dans le support en céramique pour éviter tout contact entre les tiges et le filament qui peut provoquer un court circuit (cf. fig I.4(b)). Ce cache métallique de tantale joue un rôle d'écran thermique. L'ouverture de la cellule se fait grâce à un cache amovible placé devant l'orifice (cf. fig I.2(c)) ;
- un creuset : pièce principale de la cellule d'évaporation, jouant le rôle de réservoir et permettant d'évaporer le métal sur le substrat. Il est fabriqué en graphite à cause de ses propriétés de mouillage facilitant l'évaporation des matériaux;
- les tiges en cuivre permettent d'amener le courant et de supporter le creuset (cf. fig I.4(a)).



*Figure I.4 : (a) schéma de la cellule d'évaporation d'or
(b) description de la cellule*

I.1.6 Analyseurs d'électrons

Nous avons travaillé avec deux types d'analyseurs d'électrons : l'analyseur à champ retardateur appelé RFA et l'analyseur hémisphérique ou HSA. Nous allons décrire leur principe de fonctionnement.

I.1.6.1 Analyseur à champ retardateur (RFA)

L'analyseur à champ retardateur RFA (Retarding Field Analyzer) est de type électrostatique, c'est un système non dispersif en énergie. Cet analyseur est situé dans le bâti 12 dans la chambre de préparation et d'analyse. Il est composé de quatre grilles $G_{1,2,3,4}$ qui jouent un rôle de filtre passe-haut et d'un écran métallique situé derrière les grilles qui permet de collecter les électrons, les électrons réémis par le substrat sont alors filtrés en énergie cinétique par l'appareil.

Le canon à électrons est situé au centre de l'analyseur en face de l'échantillon à analyser (cf. fig I.2 (c)). Les électrons d'énergie primaire E_p et d'intensité I_p vont exciter l'échantillon, sous une incidence normale par rapport à la surface.

a- Principe de fonctionnement :

La grille G_1 et l'échantillon sont placées à la masse. Ce qui permet de créer une zone sans champ où les électrons ne sont ni déviés ni accélérés. Les grilles G_2 et G_3 sont portées à un potentiel retardateur V_r , ce dernier permet de filtrer les électrons et laisser passer que ceux ayant une énergie supérieure à eV_r . La grille G_4 est portée à la masse, elle a pour but de soustraire l'influence des grilles retardatrices sur la partie collectrice qui est un écran métallique porté à un potentiel positif de 300V (cf. fig I.5).

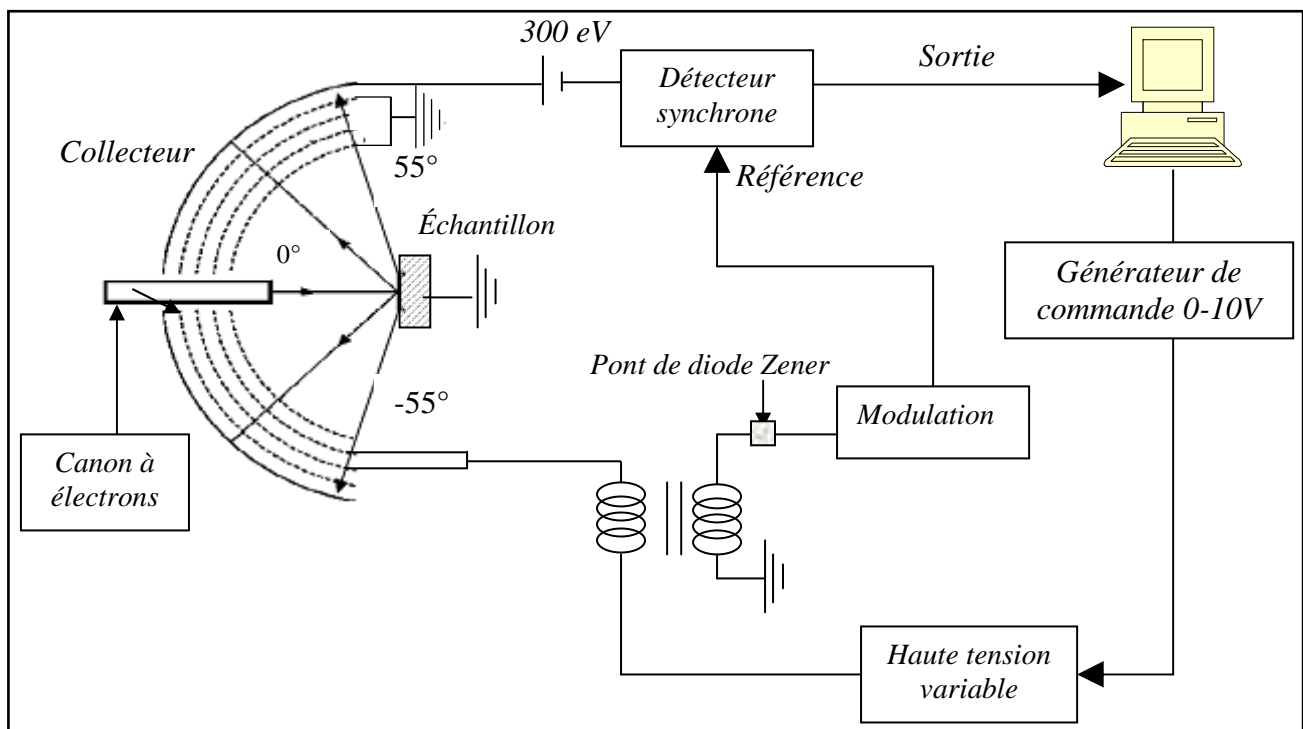


Figure I.5: schéma du RFA

Le courant des électrons reçu par le collecteur peut s'exprimer comme suit :

$$I(E) = |e| \int_{E=eV_r}^{E_p} T(E) N(E) dE \quad (I.1)$$

avec $N(E)$: la distribution énergétique des électrons collectés,
 $T(E)$: la transmission de l'analyseur.

La transmission T est fonction de l'énergie des électrons collectés, elle a été déterminée selon plusieurs méthodes différentes [5,6]. L'évolution de cette transmission en fonction de l'énergie pour un analyseur RFA est représentée sur la figure I.6 et suit la formule [1]:

$$T(E) = 0.96326 \times E^{-0.161} \quad (I.2)$$

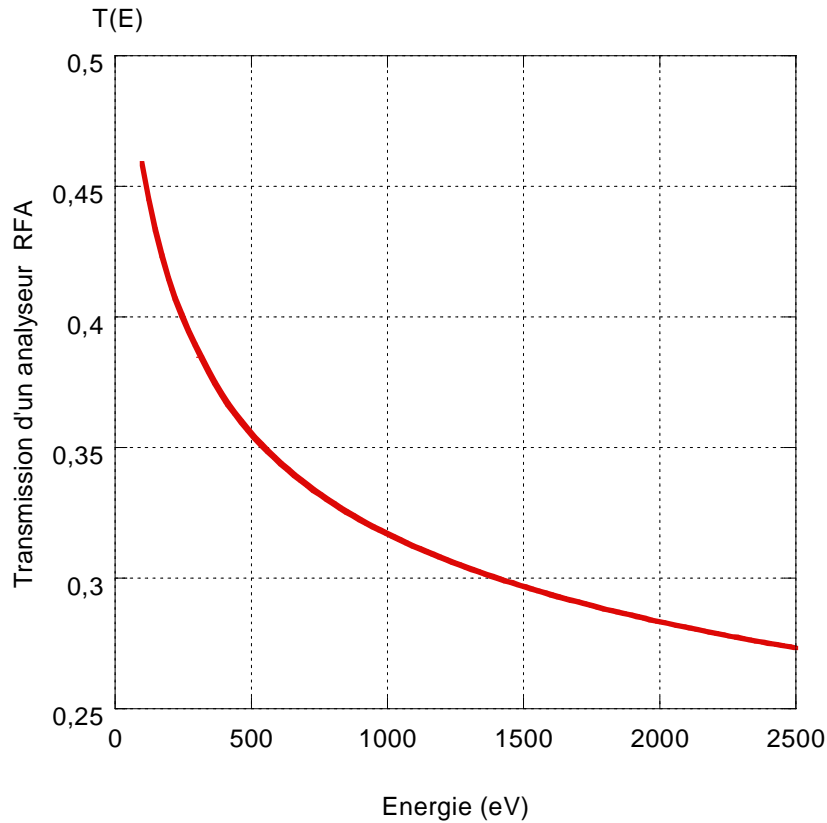


Figure I.6: courbe de transmission $T(E)$ pour un RFA [1]

L'acceptance est le rapport entre le nombre d'électrons entrant dans l'analyseur et le nombre d'électrons émis par le cristal. L'acceptance angulaire de l'analyseur RFA est compris entre $\pm 2^\circ$ et 55° , c'est donc un analyseur de grande acceptante. Mais sa résolution énergétique est faible ce qui pose problème pour l'obtention de spectres de bonne résolution.

La modulation de l'énergie de passage est une technique qui permet d'extraire le signal utile du niveau de fond. Celle-ci consiste à superposer une petite tension sinusoïdale à la tension appliquée à l'élément de filtrage (grilles G₂, G₃).

$$\Delta E = k \sin(\omega t) \quad (\text{I.3})$$

Il a été montré dans les travaux ultérieurs [1,5] que le courant I(E) en sortie du RFA peut s'écrire sous la forme suivante à condition que ΔE soit faible par rapport à l'énergie de passage :

$$\begin{aligned} I(E + \Delta E) &\approx I(E) + \Delta E \frac{dI(E)}{dE} + \frac{\Delta E^2}{2!} \frac{d^2 I(E)}{dE^2} + \frac{\Delta E}{3!} \frac{d^3 I(E)}{dE^3} + \dots \\ &\approx I(E) + \frac{k^2}{4} \frac{d^2 I(E)}{dE^2} + \frac{k^4}{96} \frac{d^4 I(E)}{dE^4} + \dots \\ &\quad + \sin(\omega t) \left(k \frac{dI(E)}{dE} + \frac{k^3}{12} \frac{d^3 I(E)}{dE^3} + \dots \right) \\ &\quad - \cos(2\omega t) \left(\frac{k^2}{4} \frac{d^2 I(E)}{dE^2} + \frac{k^4}{48} \frac{d^4 I(E)}{dE^4} + \dots \right) \end{aligned}$$

Ainsi, si l'on détecte le signal avec une détection synchrone à la fréquence ω, on obtient le terme :

$$I(E + \Delta E) \approx k \frac{dI(E)}{dE} \quad (\text{I.4})$$

k étant petit. Ce signal est donc proportionnel à l'amplitude de modulation k et on obtient ainsi la distribution T(E)N(E) car :

$$\frac{dI(E)}{dE} = -|e| N(E)T(E) \quad (\text{I.4b})$$

Si on détecte le signal à la fréquence 2ω, on obtient la dérivée de l'équation précédente. On aura alors :

$$I(E + \Delta E) \approx \frac{k^2}{4} \frac{d^2 I(E)}{dE^2} \quad (\text{I.5})$$

$$\frac{d^2 I(E)}{dE^2} = -|e| \left(N(E) \frac{dT(E)}{dE} + T(E) \frac{dN(E)}{dE} \right) \quad (\text{I.6})$$

En assimilant la forme du signal à une distribution gaussienne [5], on peut montrer que le premier terme est environ mille fois plus petit que le second, donc :

$$\frac{dI^2(E)}{d(E)^2} \simeq -|e| T(E) \frac{dN(E)}{d(E)} \quad (I.7)$$

Cette technique permet d'extraire le signal utile du bruit de fond. Malgré une résolution moyenne, le R.F.A s'avère être un appareil performant et bien adapté pour la spectroscopie du pic élastique. Plus de détails seront développés par la suite.

Notre équipe a développé sous Labview un programme appelé Calculus qui permet de soustraire le niveau du fond directement après acquisition des spectres par un autre programme appelé Spectro. Ces deux programmes permettent de traiter rapidement les spectres et d'obtenir un meilleur suivi de nos expériences en temps réel.

b- Acquisition des spectres électroniques :

Le programme Spectro permet l'acquisition des spectres avec une très grande précision en respectant le cahier des charges suivant :

- calibrage (cf. fig I.7) ;
- saisie des paramètres d'acquisition (cf. fig I.8) ;
- acquisition /multiplexage/oscilloscope (cf. fig I.9) ;
- lecture de spectres (cf. fig I.10).

Les figures I.7 à I.10 représentent les différentes étapes décrites précédemment pour l'acquisition des spectres électroniques.

- Temps d'attente inter segment : c'est le temps d'attente entre les différentes acquisitions de plusieurs spectres.
- Tension de calibrage : tension à laquelle on effectue le calibrage, elle sert à vérifier si l'énergie envoyée à la rampe est la même que celle affichée.
- Calibre : l'analyseur possède plusieurs calibres (0-600 Volts et 0-3000 Volts)
- On envoie une valeur comme commande et si la valeur affichée sur la rampe montre un décalage de quelques Volts, ce décalage doit être compensé afin de réaliser des mesures en énergies précises.

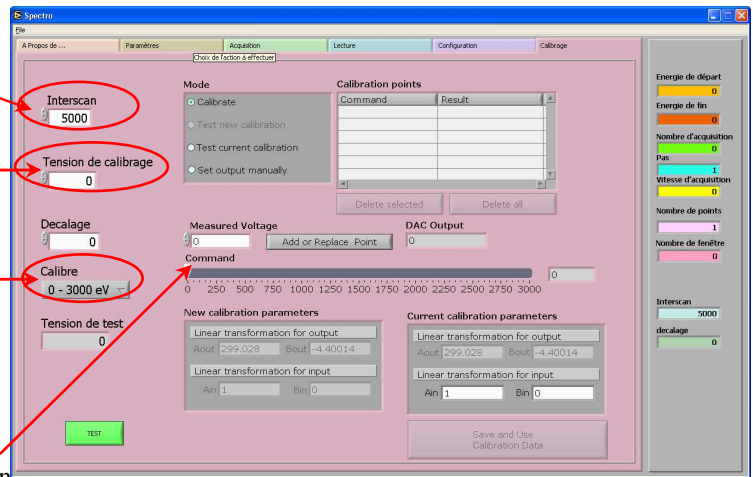


Figure I.7: fenêtre des options possibles pour le calibrage

- Tableau d'enregistrements des éléments à traiter. Chaque ligne du fichier correspond à un élément qui sera transmis à la liste des fenêtres pour l'acquisition (bouton ajouté)
- Le nombre d'acquisitions : c'est le nombre de fois que l'on va répéter une acquisition pour pouvoir faire une moyenne et donc améliorer le rapport signal/bruit.
- Valeurs de l'énergie de départ et de fin pour l'enregistrement du spectre
- Pas : c'est le pas d'incrémentation entre 2 points de la rampe de commande
- Vitesse d'acquisition : c'est le temps d'attente entre la commande et l'acquisition de la mesure

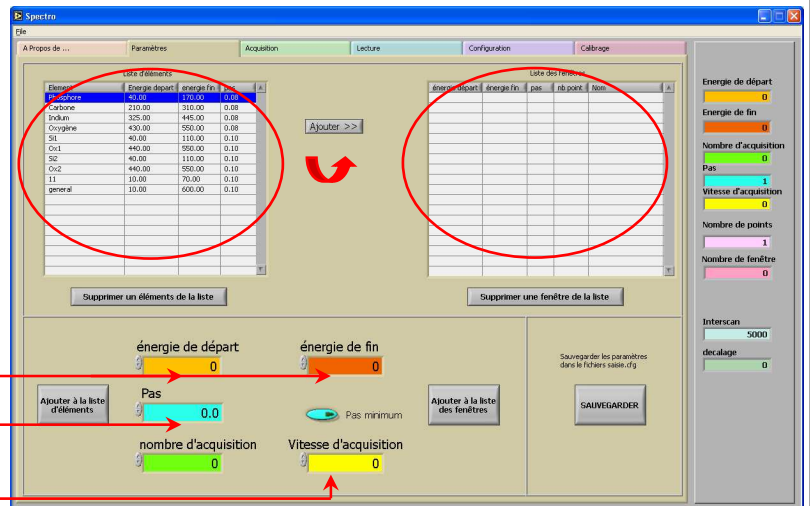


Figure I.8 : fenêtre pour ajuster les paramètres d'acquisition

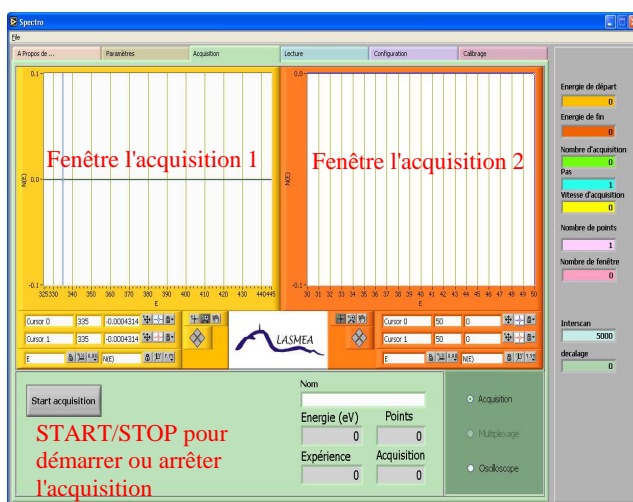


Figure I.9 : fenêtre d'acquisition

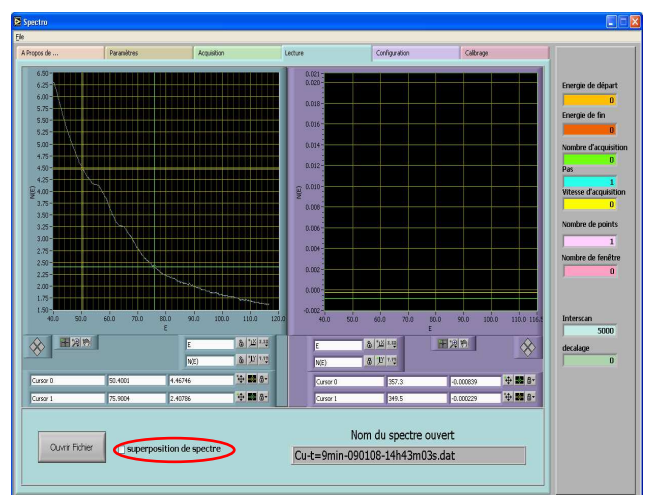


Figure I.10 : fenêtre de lecture

c- Traitement des spectres électroniques :

Le traitement rapide des spectres, en temps réel, permet un meilleur suivi au cours des expériences. Pour suivre l'état des surfaces, il est nécessaire de connaître la position et l'intensité des pics, leur évolution en fonction des différents traitements. Le programme Calculus est conçu pour s'affranchir de différentes étapes de traitement des spectres telles que :

- la suppression du niveau de fond à l'aide d'un polynôme (cf. fig I.11) ;
- la normalisation des spectres par rapport au courant primaire afin de comparer les spectres entre eux.

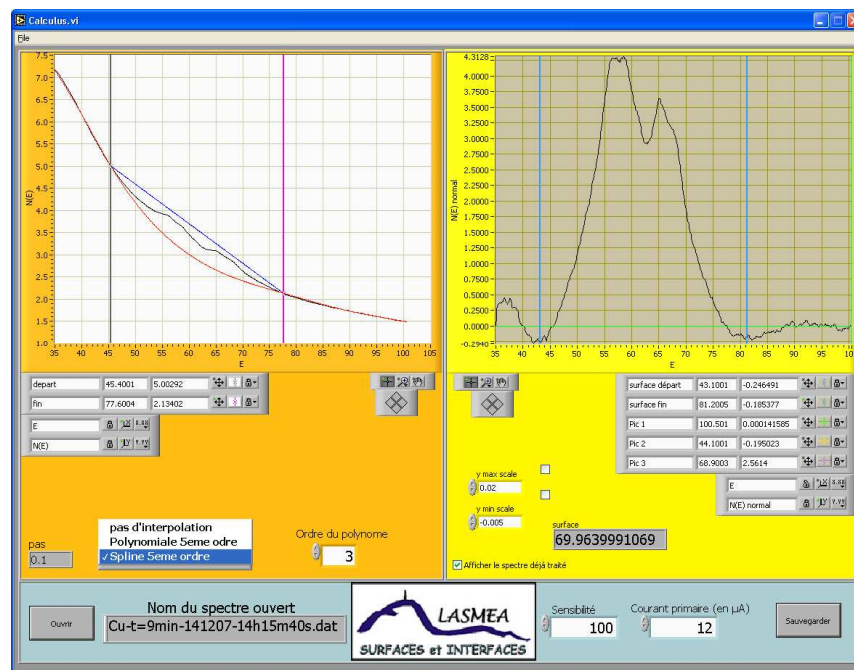


Figure I.11 : fenêtre de traitement des spectres

Après la sélection du fichier à traiter, le spectre brut est affiché sur la fenêtre de gauche (cf. fig I.11). Il suffit alors de déplacer deux curseurs de manière à encadrer la région où il y a des pics. Le polynôme rendant compte du niveau de fond est alors calculé et affiché en rouge. Ce polynôme est soustrait en temps réel. La normalisation se fait également en temps réel. On a alors directement l'intensité du pic et sa position en énergie et son aire. L'affichage du résultat se fait sur la fenêtre de droite. On peut par la suite enregistrer le spectre traité. Deux fichiers sont alors créés :

- un fichier *.dat contenant 5 colonnes : énergies, expérience (spectre brut), polynôme1 (niveau de fond), polynôme 2 (soustrait de l'expérience) et polynôme3 (soustrait de l'expérience et normalisé au courant primaire) ;

– un fichier texte dans lequel on trouve les informations suivantes : le courant primaire, la sensibilité, la valeur maximale du pic, l'énergie à laquelle se trouve ce pic et la valeur de sa surface.

1.1.6.2 Analyseur hémisphérique (HSA)

a- Principe de fonctionnement :

L'installation du bâti 2 a permis la mise en place d'un analyseur performant auquel nous allons nous intéresser plus particulièrement (cf. fig I 12). Il s'agit d'un analyseur EA 125 fabriqué par Omicron Nanotechnology [7]. Il est constitué essentiellement de deux lentilles cylindriques de filtrage, d'un déflecteur sphérique et d'un multiplicateur d'électrons. Le rayon moyen des deux demi-sphères est de $R_0=12,5$ cm. Les lentilles électrostatiques à l'entrée de l'analyseur ont pour fonction de filtrer les électrons dont l'énergie cinétique est égale à l'énergie de passage de l'analyseur, et de les focaliser sur l'entrée des sphères. Le courant en sortie de l'analyseur s'exprime par:

$$I(E) = |e| \int_{E - \frac{\Delta E}{2}}^{E + \frac{\Delta E}{2}} T(E) N(E) d(E) \quad (I.8)$$

$$I(E) \approx |e| T(E) N(E) \Delta E \quad (I.9)$$

avec ΔE est la résolution de l'appareil, elle est calculée et donnée par le constructeur [8] (cf. Tab I.2).

| Technique | ΔE (eV) |
|------------------|-----------------------------------|
| XPS (Broadscan) | 1.5 |
| XPS (Narrowscan) | 0.6 |
| UPS (Fermi edge) | 0.03 |

Table I.2: résolution ΔE de l'analyseur HSA EA125 [7]

$T(E)$ est la transmission de l'analyseur. Cette fonction de transmission sera déterminée au chapitre II. Nous verrons qu'elle est monotone et de la forme :

$$T(E) = A E^{-1} \quad (I.10)$$

avec A : constante réelle et E : énergie cinétique de l'électron.

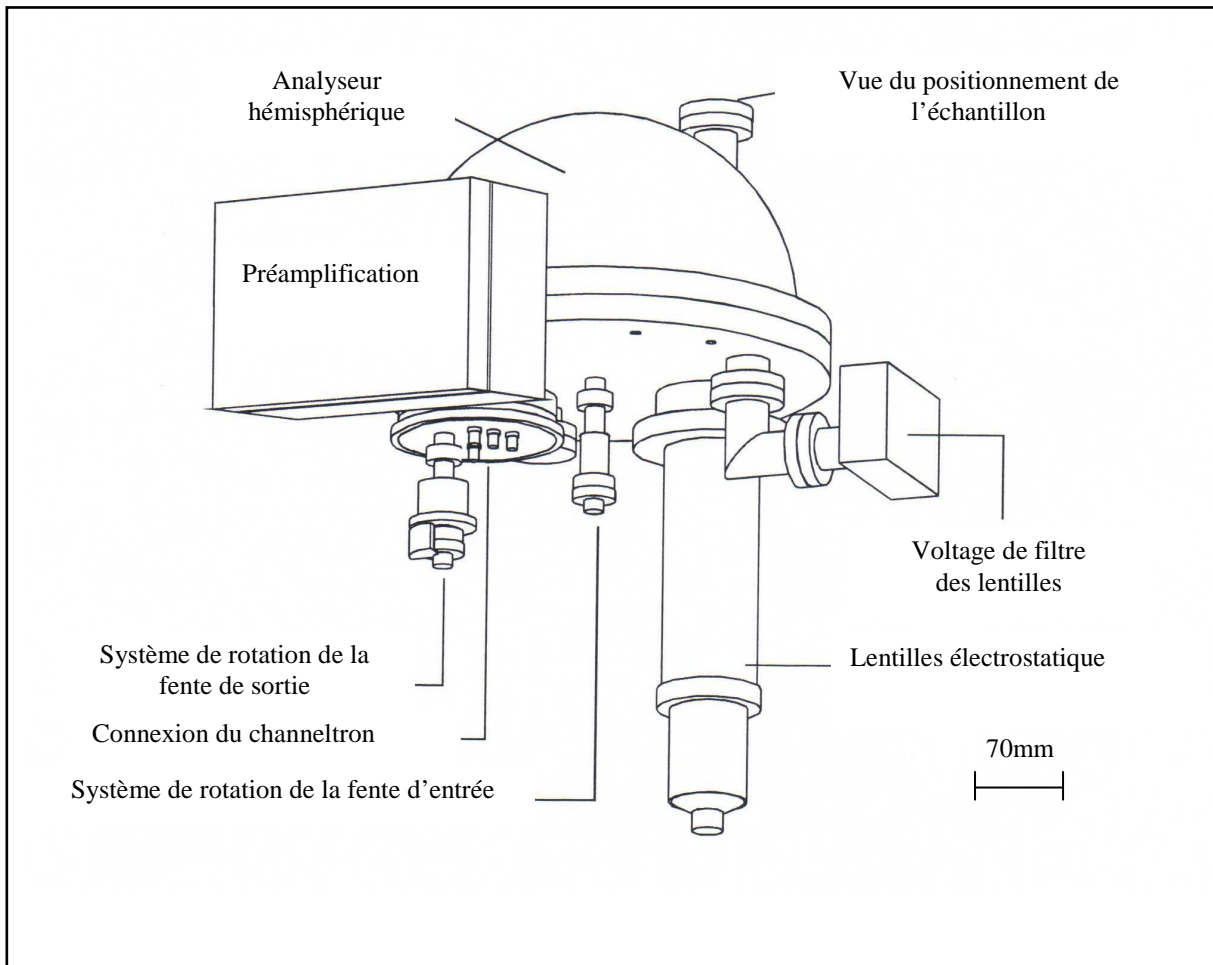


Figure I.12 : schéma de l'analyseur hémisphérique EA 125 présent dans le bâti 2

L'avantage principal de cet analyseur HSA en comparaison avec le RFA est sa meilleure résolution ce qui permet de faire des analyses spectrales plus fines, notamment en spectroscopie de pertes d'énergie (EELS).

Nous allons regarder maintenant les principales caractéristiques de ce modèle d'analyseur. Intéressons nous d'abord à la première partie de l'analyseur, à savoir les lentilles électroniques permettant la focalisation et la sélection des électrons.

a- Optique d'entrée :

La première lentille est une lentille d'Einzel qui permet de sélectionner l'ouverture angulaire du détecteur et la taille de la zone analysée. Trois positions peuvent être sélectionnées afin de choisir l'ouverture entre 2° et 16° et de faire varier le diamètre de la zone analysée entre 1 mm et 6 mm (cf. Tab I.3).

| Mode de grossissement | Acceptance angulaire | Diamètre de la zone analysée |
|-----------------------|----------------------|------------------------------|
| High (HM) | $\pm 8^\circ$ | <1.5 mm |
| Medium (MM) | $\pm 4^\circ$ | 3.0 mm |
| Low (LM) | $\pm 1^\circ$ | 6.0 mm |

Table I.3: différentes modes de fonctionnement de l'analyseur HSA EA125 [7]

La seconde lentille permet de ralentir les électrons pour les amener à l'énergie de passage de l'analyseur. On applique donc des potentiels différents en entrée et en sortie de la lentille pour diminuer l'énergie cinétique des électrons avant l'entrée dans l'analyseur.

b- Les channeltrons :

A la sortie de l'analyseur, il n'est pas possible de mesurer un courant car le nombre d'électrons est trop faible. Il est donc nécessaire d'utiliser des channeltrons qui présentent un gain de 10^8 pour amplifier les signaux électroniques. Le channeltron se présente sous la forme d'un tube de verre enroulé en spirale. Un film semi-conducteur est déposé à l'intérieur pour permettre l'émission d'électrons secondaires. Une différence de potentiel est appliquée entre l'entrée et la sortie du channeltron. Lorsqu'un électron entre dans le tube, il génère des électrons secondaires de même énergie par collision avec les parois du tube. Ceux-ci sont accélérés par la différence de potentiel et entrent à nouveau en collision pour obtenir un effet d'avalanche. En sortie, un courant est mesurable. Quand la tension appliquée au channeltron augmente, le gain augmente aussi pour atteindre un plateau. Si l'on dépasse ce plateau, des ions sont générés et le channeltron peut être détérioré. Pour avoir une meilleure intensité cinq channeltrons sont mis en parallèle et vont récolter plusieurs fois le même signal, au même instant. Leur tension d'utilisation optimale est comprise entre 2100 et 2800 Volts.

c- Les modes de fonctionnement :

L'interface de cet analyseur HSA permet de régler deux modes de fonctionnement. Soit l'énergie de passage de l'analyseur reste constante (CAE : Constant Analyser Energy), soit elle varie en gardant le rapport entre énergie cinétique et énergie de passage constant (CRR : Constant Retard Ratio).

- Pour l'analyse avec un Rapport de Retardement Constant (CRR) : les électrons perdent la même proportion d'énergie dans l'optique d'entrée, quelque soit leur énergie cinétique. L'énergie de passage de l'analyseur varie continuellement. Pour ce mode, la région et l'angle d'émission restent constant.

- Pour l'analyse avec une Energie de Passage Constante (CAE) : l'énergie de passage reste la même. C'est la tension appliquée aux lentilles pour retarder les électrons qui va varier régulièrement. L'avantage de ce mode est de garder une résolution constante tout au long de l'analyse.

I.1.7 Canon à ions

Le canon à ions est de type RIBER (modèle CI 10), il permet un nettoyage in-situ des échantillons par bombardement d'ions Ar^+ (argon pur à 99.999%). Le gaz est introduit dans le bâti UHV à l'aide d'une micro fuite jusqu'à une pression de 10^{-2} Pa.

Il est composé d'un filament, d'une cage cylindrique et d'un système de focalisation des ions. Des électrons produits par le filament incandescent traversent la cage portée à un potentiel positif, ils heurtent ainsi les molécules d'argon et les ionisent. Les ions créés sont ensuite accélérés par la cage et focalisés par des lentilles sur l'échantillon. L'énergie des ions est contrôlée par le potentiel de la cage et l'intensité du filament régule la quantité de molécules ionisées. Le courant d'ions Ar^+ bombardant l'échantillon est mesuré par un micro ampèremètre.

Lors d'un nettoyage ionique, il faut maîtriser les différents paramètres (la pression d'argon, l'énergie des ions, la densité de courant ionique) pour assurer un nettoyage ionique parfait et identique pour chaque échantillon. De part la configuration, le bombardement ionique se fait perpendiculairement à la surface.

I.1.8 Canon à électrons

Les électrons sont créés par effet thermoélectronique utilisant un filament en tungstène chauffé et porté à un potentiel négatif par rapport à la masse. Ils sont ensuite accélérés par une différence de potentiel et focalisés par différentes lentilles électroniques avant d'atteindre la surface de l'échantillon. La gamme d'énergie dans laquelle nous travaillons est de 0 à 1,6 keV et le diamètre du faisceau est de l'ordre de 1mm.

Le canon à électrons dans le bâti 12 est positionné différemment de celui du bâti 3, puisqu'il est coaxial par rapport à l'analyseur RFA c'est-à-dire que l'enregistrement des pics est toujours fait à incidence normale. Tandis que l'angle d'incidence des électrons primaires dans le bâti 3 est variable puisque l'angle entre le canon à électrons et l'ouverture de l'analyseur HSA est de l'ordre de 90° . Cet appareillage expérimental peut permettre de faire des études angulaires des électrons rétrodiffusés élastiquement en changeant la position de l'échantillon.

I.1.9 Source de rayons X

L'émission de photons X est obtenue par bombardement d'une anode d'aluminium ou de magnésium par des électrons énergétiques, on aura soit des rayons X d'énergie 1486,6 eV ($AlK\alpha$) soit 1253,6 eV ($MgK\alpha$). Ces électrons sont créés par effet thermoélectronique par un filament parcouru par un courant modulable de telle sorte que le courant d'émission électronique arrive sur la cible métallique. A la sortie du filament, ces électrons sont accélérés vers l'anode métallique sous l'effet d'une différence de potentiel entre le filament et l'anode, la tension d'accélération étant de 15kV. Le refroidissement de l'anode est assuré par un circuit d'eau.

I.2 Techniques d'analyse de surfaces

Nous nous intéressons ici aux analyses de surfaces effectuées avec un faisceau d'électrons primaires. Lorsqu'un faisceau mono-énergétique d'électrons arrive sur la surface d'un matériau, les électrons incidents interagissent avec les atomes du solide et peuvent ressortir de la surface avec des énergies cinétiques diverses qui permettent d'obtenir une analyse spectrale. La figure I.13 représente la distribution énergétique des électrons réémis par une surface sous excitation électronique.

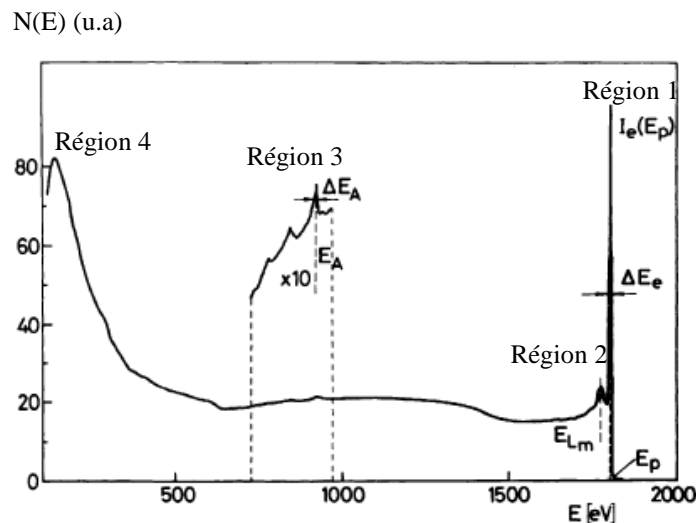


Figure I.13 : distribution des électrons réémis sous excitation électronique. région.1: pic élastique, région.2 : pics de perte, région.3 : pics Auger, région.4 : électrons secondaires vrais (inélastiques) [8]

Quatre régions peuvent être distinguées :

- région 1: c'est le pic élastique. Il correspond aux électrons rétrodiffusés qui n'ont pas échangé d'énergie avec la matière. La spectroscopie associée est la spectroscopie du pic élastique EPES (Elastic Peak Electron Spectroscopy) ;

- région 2: zone des électrons n'ayant perdu qu'une faible partie de leur énergie (quelques eV). La spectroscopie des pertes d'énergie EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy) ;
- région 3: dans cette zone d'énergie moyenne des électrons secondaires, on trouve les électrons Auger. La spectroscopie Auger AES (Auger Electron Spectroscopy)
- région 4: représente le pic des électrons secondaires de très faible énergie, appelés aussi électrons secondaire vrais.

Nous allons nous intéresser plus particulièrement au pic élastique et montrer que l'intensité du pic élastique dépend de plusieurs paramètres. Plus de détails seront dans les autres parties de ce mémoire.

I.2.1 La spectroscopie du pic élastique EPES

I.2.1.1 Principe de l'EPES

Lorsqu'un électron incident arrive sur une surface, il peut subir une diffusion Coulombienne avec les centres diffuseurs. La diffusion élastique des électrons de faible énergie a été étudiée par E. Bauer en 1970 [9]. La spectroscopie du pic élastique (E.P.E.S) est associée aux électrons détectés qui possèdent la même énergie que les électrons incidents. On s'intéresse à une gamme moyenne d'énergie variant de 200 eV à 1500 eV.

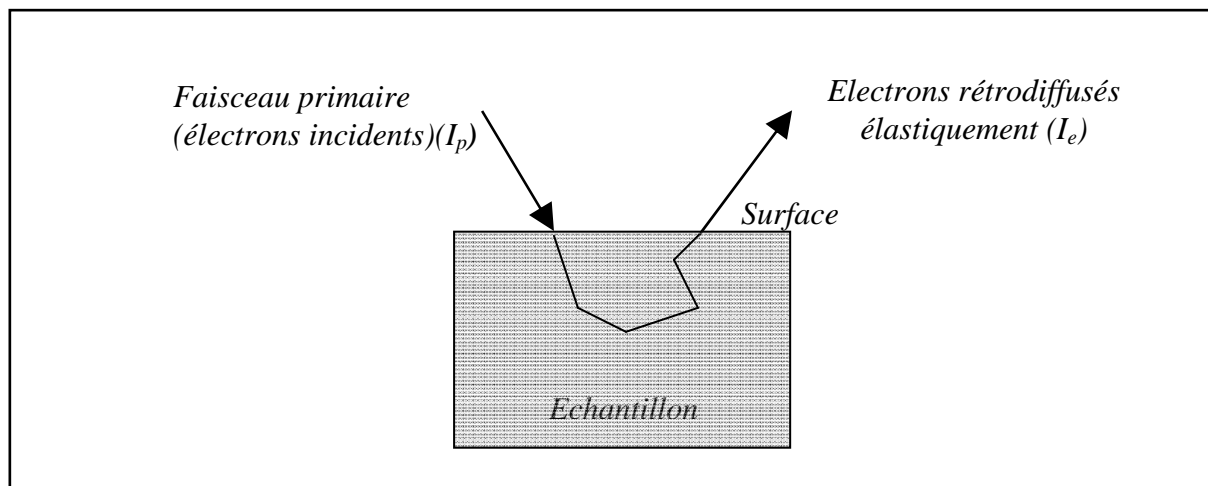


Figure I.14: présentation schématique du parcours des électrons rétrodiffusés élastiquement

Cette spectroscopie est basée sur la mesure du pourcentage des électrons réfléchis élastiquement par la surface. Cette méthode permet aussi d'étudier la distribution angulaire $N(E_p)$ des électrons rétrodiffusés en fonction de l'énergie primaire E_p . Une particularité est que ces électrons "voient" deux fois la surface durant leur parcours dans le matériau (cf. fig I.14).

Gergely et Gruzza [8,10-15] ont mis en évidence tout l'intérêt pratique de cette technique pour l'analyse de surfaces. Ces auteurs se sont intéressés aux calculs et aux mesures du pourcentage des électrons réfléchis élastiquement appelé aussi le coefficient de réflexion élastique (η_e). Ce coefficient est déterminé expérimentalement par la mesure du courant primaire I_p (faisceau incident) et du courant élastique I_e réfléchi par le substrat:

$$\eta_e = \frac{I_e}{I_p} \quad (\text{I.11})$$

La méthode EPES s'avère ainsi une méthode très intéressante et complémentaire à d'autres plus conventionnelles comme la spectroscopie d'électrons Auger ou la spectroscopie XPS.

Parmi les voies d'applications de la spectroscopie EPES on trouve :

- la détermination du libre parcours moyen inélastique des électrons dans les matériaux, en associant l'EPES à une simulation Monte-Carlo des parcours des électrons dans la matière [16-20];
- l'étude de la composition des couches de surface [21-24] et de la rugosité de surface [25,26]. En effet, cette spectroscopie est particulièrement sensible à l'état de surface des substrats analysés, puisqu'à faible énergie primaire, la totalité des électrons recueillis proviennent des premières couches atomiques [27].

1.2.1.2 Procédure expérimentale pour la détermination du η_e^{RFA} absolu avec un RFA

L'analyseur RFA bien qu'ayant une résolution moyenne, permet de recueillir une grande partie des électrons réfléchis par la surface grâce à sa grande acceptante, c'est pourquoi l'analyseur RFA est un outil très adapté à la mesure du coefficient de réflexion élastique.

La figure I.15 présente le principe de l'appareillage en configuration EPES. Le courant primaire I_p est mesuré à l'aide d'une cage de Faraday. Un microampèremètre mesure l'intensité du courant réfléchi par l'échantillon et transmis par le RFA. Il faut préciser que l'acceptance du RFA est de l'ordre de 55° . Le courant réfléchi après traversée des grilles sera de la forme :

$$I_e = |e| \int_{E_p - \Delta E}^{E_p + \Delta E} T(E) N(E) dE \quad (\text{I.12})$$

L'enregistrement des pics se fait sur une étendue d'énergie ΔE de l'ordre de 30 eV avant le seuil de l'énergie primaire E_p .

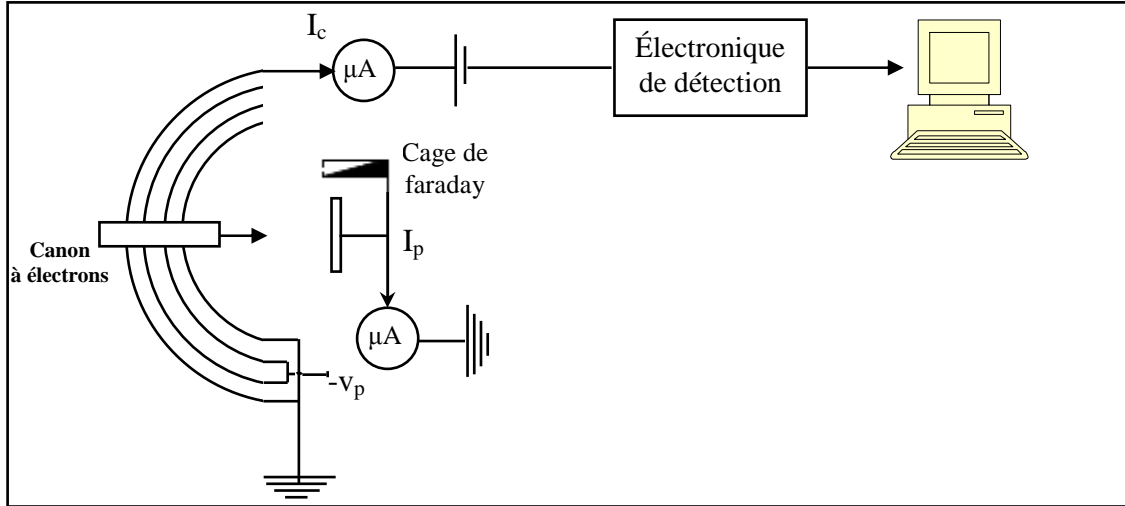


Figure I.15: schéma de principe d'un RFA en configuration EPES

Schmid et al [6] ont trouvé un moyen relativement simple pour mesurer la transmission d'un analyseur RFA, en plaçant un canon à électrons face à l'analyseur. Ces auteurs ont choisi le potentiel d'arrêt des électrons égal à $E_p - \Delta E$ avec ΔE la résolution de l'analyseur utilisé (cf. fig I.16). Une fois la transmission du RFA mesurée, le coefficient de réflexion élastique absolu est calculé pour un RFA (η_e^{RFA}) par la formule suivante :

$$\eta_e^{RFA}(\Delta E) = \frac{I_c(\Delta E)}{T(\Delta E) \times I_{PE}} \quad (I.13)$$

avec $T(\Delta E)$ est la transmission de l'analyseur RFA, I_c est le courant du collecteur et I_{PE} le courant des électrons primaires.

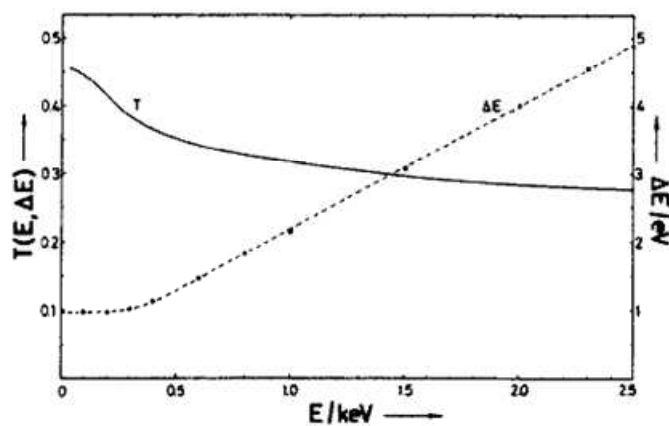


Figure I.16: courbes de la transmission $T(E)$ et de la résolution en énergie ΔE pour un analyseur à champ retardateur [6]

Une autre méthode a été élaborée par B. Gruzza [5] afin de calculer le coefficient de réflexion élastique absolu à l'aide d'un analyseur RFA. L'auteur a choisi de travailler avec le côté des hautes énergies du pic élastique.

La figure I.17 représente un enregistrement d'un pic élastique de silicium à 822 eV. Comme nous pouvons le remarquer la distribution des électrons n'est pas symétrique par rapport à E_p . Cette déformation est due essentiellement à l'appareillage et s'accroît avec l'énergie primaire des électrons. Soulignons que l'EPES est une mesure d'intensité donc de nombre d'électrons. Il s'agit bien avant tout de connaître tous les électrons, qui étaient élastiques à l'entrée du RFA. C'est pourquoi l'allure du spectre n'a ici qu'une importance secondaire.

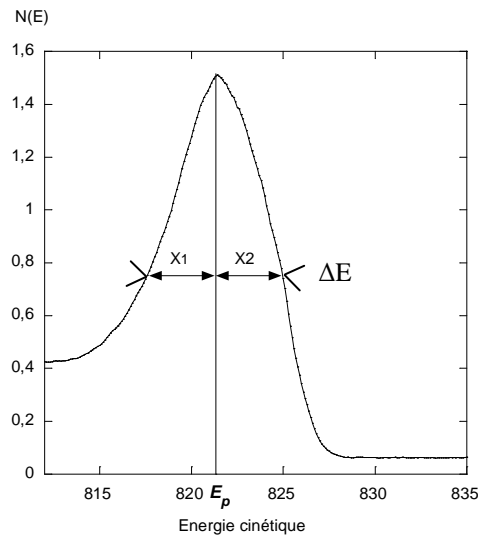


Figure I.17: pic EPES obtenu à $E_p=822$ eV sur un substrat de silicium.

Le courant élastique I_e peut s'exprimer comme la somme de deux courants [5] :

$$I_e = I_e(E < E_p) + I_e(E > E_p) \quad (\text{I.14})$$

Une utilisation de deux gaussiennes de paramètres σ_1 et σ_2 , ayant la même valeur à $E=E_p$, permet d'écrire :

$$\frac{I_e(E < E_p)}{\sigma_1} = \frac{I_e(E > E_p)}{\sigma_2} \quad (\text{I.15})$$

Si on appelle X_1 et X_2 , les demi-largeurs à mi-hauteur, alors $\frac{X_1}{X_2} \approx \frac{\sigma_1}{\sigma_2}$ et donc l'expression

$$(I.14) \text{ s'écrit : } I_e = \left[1 + \frac{X_1}{X_2} \right] I_e(E > E_p)$$

En tenant compte de la transmission du spectromètre, l'évolution de la surface du pic élastique sera donc la même que celle du courant élastique.

Un programme en langage C a été développé permettant de calculer avec précision et directement le coefficient de réflexion élastique. Ce programme simple d'utilisation appelé *cop.c* permet d'exécuter toutes les étapes de la méthode que l'on vient de décrire.

Pour exécuter ce programme, il faut fournir les paramètres suivants (cf. fig I.18):

- nom du fichier obtenu par le programme Spectro en .dat ;
- l'énergie primaire du pic élastique ;
- le courant primaire détecté par la cage de Faraday ;
- la sensibilité du détecteur.

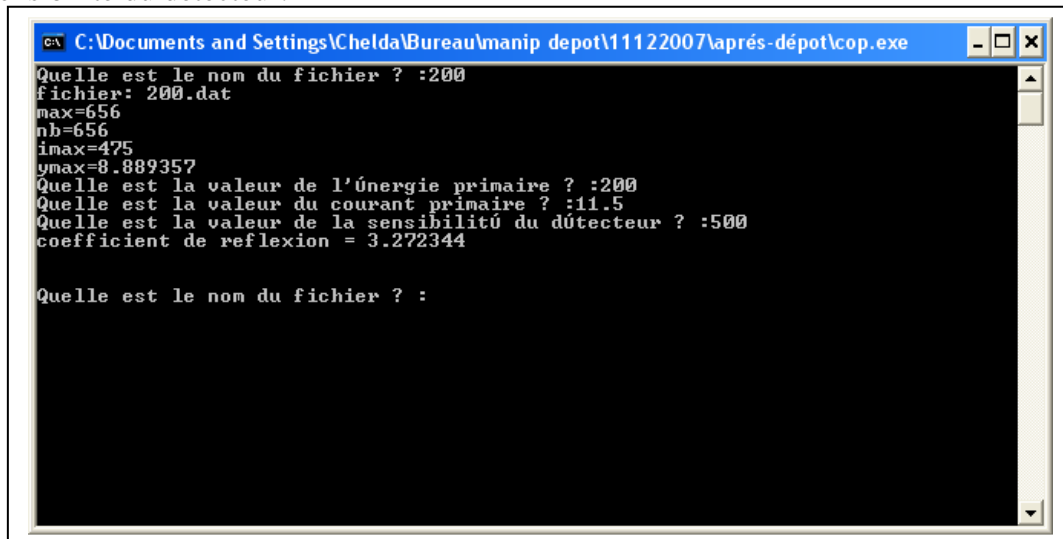


Figure I.18 : menu et paramètre d'entrée du programme

La procédure qui vient d'être décrite a été entièrement validée par une autre méthode originale basée sur la déflexion du faisceau primaire. En effet, en se basant sur les travaux de Dolinski et al. [28], L. Bideux et B.Gruzza [1] ont développé une méthode afin de calculer le coefficient de réflexion élastique absolu en faisant abstraction de certains paramètres expérimentaux. Si l'échantillon est polarisé négativement par une tension correcte, le flux des électrons primaires n'atteint pas la surface et il est repoussé vers le RFA. Ce qui permet de recueillir le courant primaire I_p (cf. fig I.19). Nous mesurons à la sortie de l'analyseur le courant TI_p . Le courant réfléchi mesuré après avoir enlevé la tension de polarisation V_p est égal à TI_e et est dû à la réflexion élastique. T est la transmission de l'analyseur pour l'énergie primaire des électrons.

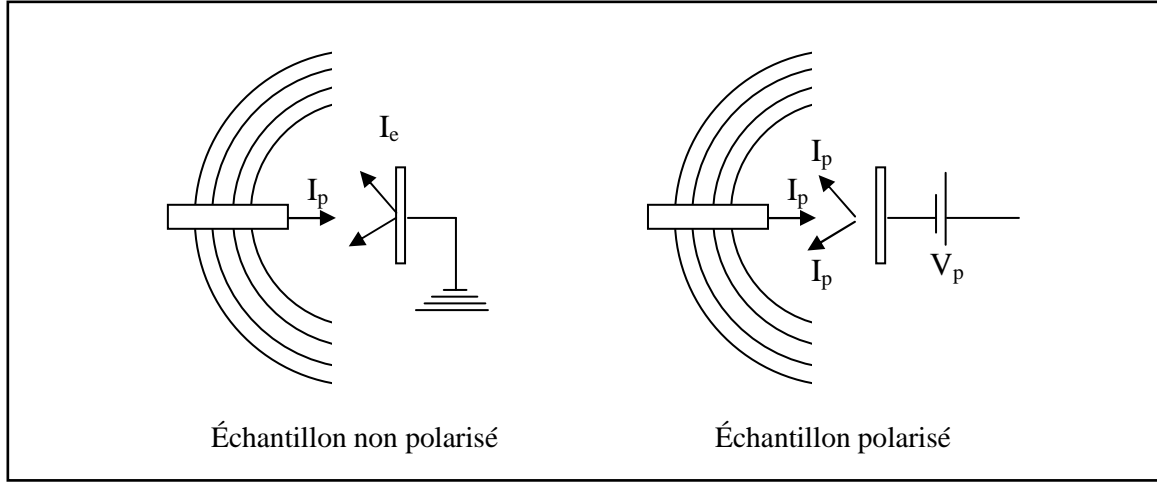


Figure I.19 : principe de polarisation de l'échantillon

L'énergie de répulsion E_{pol} correspondant à la polarisation V_p obéit à la relation linéaire suivante [1] :

$$E_{pol} = 1.38 E_p + 32.09 \quad (I.16)$$

On remarque ici que E_{pol} est différent de E_p , cette différence peut être due à la divergence du faisceau et à des effets angulaires.

Le coefficient de réflexion élastique peut alors s'écrire :

$$\eta_e = \frac{TI_e}{TI_p} = \frac{I_e}{I_p} \quad (I.17)$$

En considérant que les surfaces des pics élastiques mesurées sont proportionnelles aux courants, le coefficient de réflexion devient alors :

$$\eta_e = \frac{TS_e}{TS_p} = \frac{S_e}{S_p} = \frac{H_e}{H_{ref}} \quad (I.18)$$

avec H_e : la hauteur du pic élastique enregistré et H_{ref} : la hauteur du pic polarisé. Nous avons utilisé une courbe de référence $H_{ref} = f(E_p)$ en mesurant les hauteurs des pics polarisés pour différentes énergies primaires [1]. Les variations de H_{ref} sont représentées sur la figure I.20 et elles vont nous servir de courbe de référence pour mesurer le coefficient de réflexion élastique absolu. Il suffit de prendre la hauteur du pic élastique et de la diviser par la valeur donnée par la courbe de référence pour la même énergie primaire.

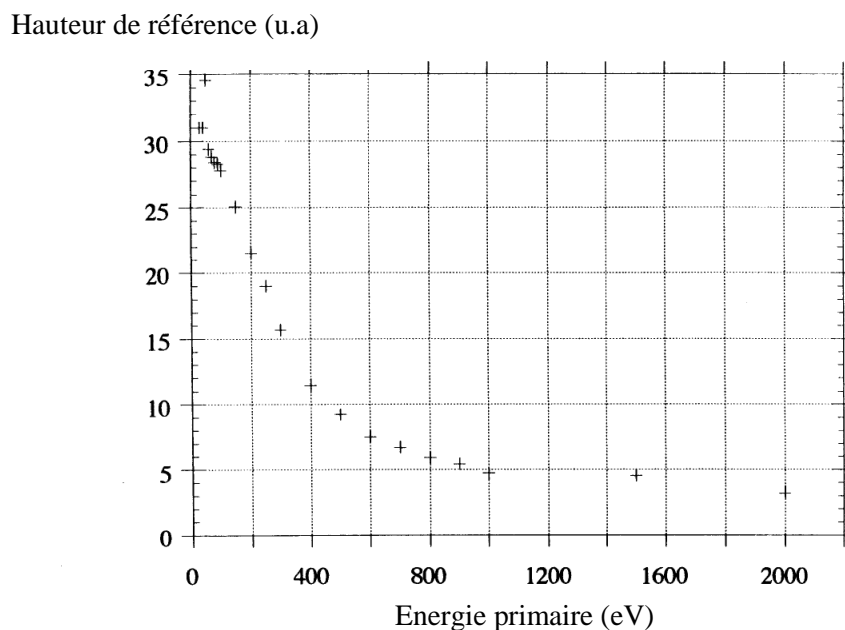


Figure I.20 : courbe de référence permettant le calcul du coefficient de réflexion élastique [1]

A l'aide de cette méthode (cf. fig I.21), la mesure de la transmission n'est plus nécessaire et la valeur réelle du coefficient élastique est directement accessible.

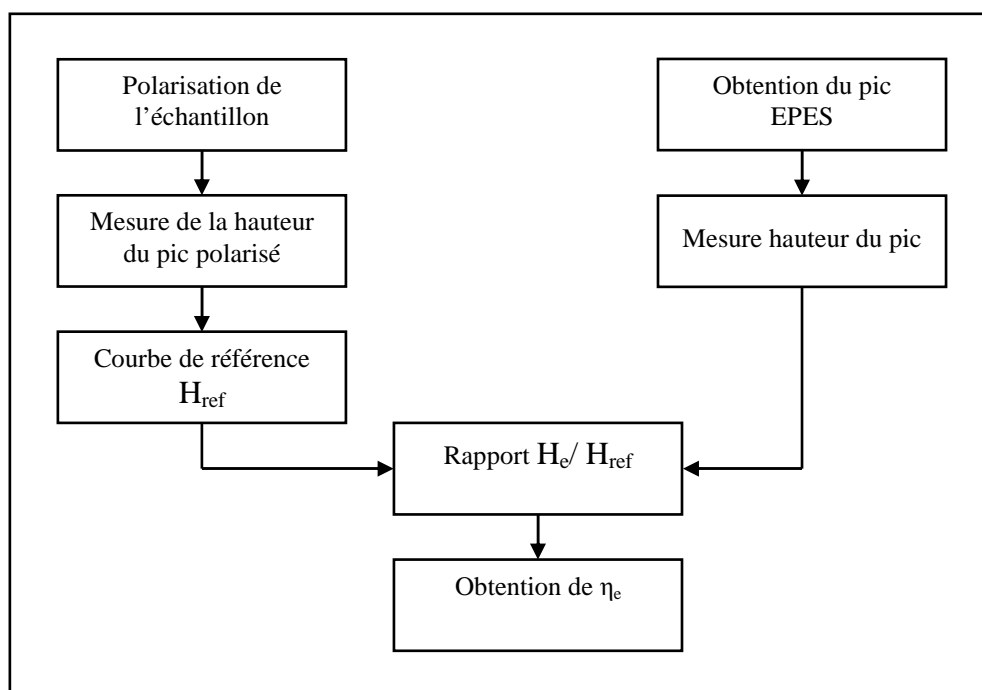


Figure I.21: méthode de calcul du coefficient de réflexion élastique

I.2.1.3 Résultats expérimentaux

Des surfaces polycristallines d'Ag, Au et Cu sont soumises à un bombardement ionique (Ar^+), afin de supprimer toute contamination de surface. Une fois les échantillons nettoyés, nous avons réalisé des séries de mesures EPES sur une gamme d'énergie allant de 200 à 1500 eV. L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus pour ces différents matériaux (Au, Ag et Cu) est représenté sur la figure I.22. Les coefficients de réflexion élastique η_e^{RFA} sont calculés en appliquant la méthode que l'on vient de décrire précédemment. Ils sont comparés aux résultats expérimentaux obtenus par Schmid et al [6] pour les mêmes matériaux. Nous observons une grande similitude entre ces deux résultats confirmant la validité de la méthode utilisée pour le calcul du coefficient de réflexion élastique absolu.

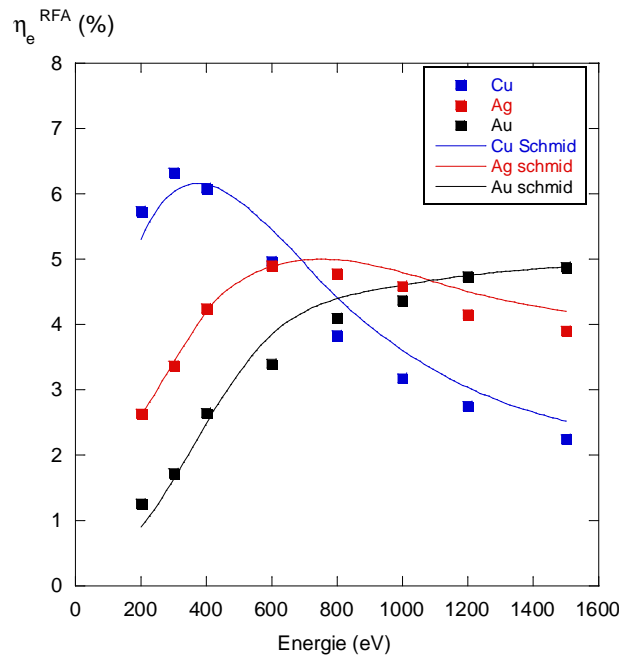


Figure I.22: variations des coefficients de réflexion élastique (Au, Ag, Cu) selon notre méthode comparées avec celle de Schmid [6]

Au terme de cette partie, il est nécessaire de discuter du phénomène de diffraction des électrons. La figure I.23 (a) schématise un exemple de cliché de diffraction des électrons obtenu sur une surface cristalline. Si la surface se désordonne alors les taches initiales deviennent plus diffuses (cf. fig I 23 (b)), en conservant globalement le même nombre d'électrons avec possibilité d'un petit phénomène de perte en bordure d'écran. Le nombre d'électrons rétrodiffusés élastiquement sera alors distribué différemment, mais restera lui aussi constant du à la grande acceptation de l'analyseur RFA ce qui minimise pour l'EPES l'influence de la diffraction des électrons. De plus en diffraction d'électrons lents, l'effet est essentiellement dû à la dernière couche du substrat, son rôle sur la valeur de η_e^{RFA} est encore un peu plus diminué. Dans tous les cas, MM-EPES utilise la variation de l'énergie primaire et souligne la pénétration du faisceau d'électrons, plus l'énergie primaire augmente, moins l'effet de diffraction est important. Par contre ce phénomène de diffraction peut influencer la

valeur de η_e lors d'un enregistrement avec un analyseur directionnel de type HSA. Il est donc conseillé d'amorphiser légèrement la surface de l'échantillon en utilisant un faisceau d'ions Ar^+ de faible énergie.

On note que l'effet de canalisation [29,30] des électrons incidents, du le plus souvent aux plans cristallins perpendiculaires à la surface, est très faible à cause du degré de divergence du faisceau primaire.

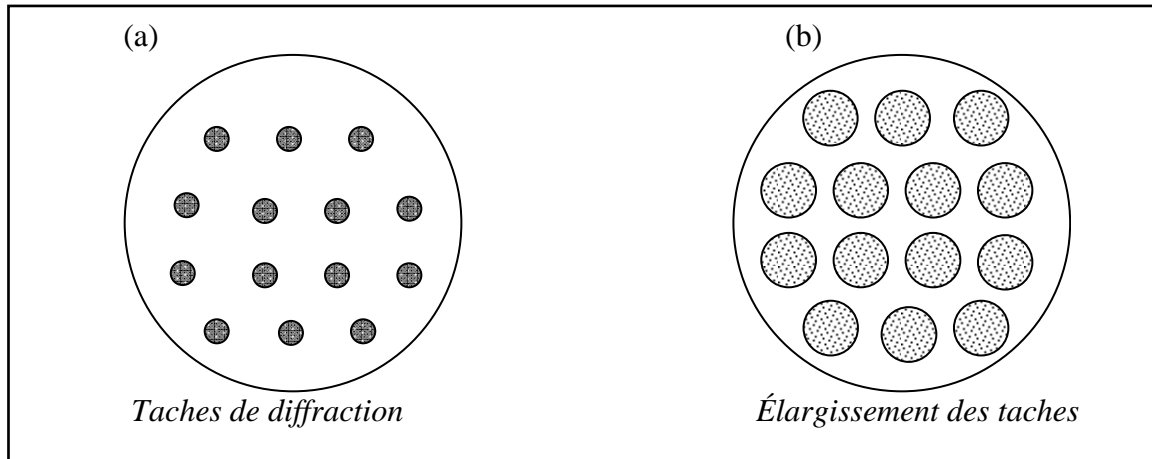


Figure I.23 : schématisation de la diffraction des électrons en énergie moyenne collecté par un RFA. (a) sur surface cristalline, (b) sur surface désordonnée

I.2.2 La spectroscopie des électrons Auger (AES)

Entre les années 1923-1925, Pierre Auger (1899-1993) à découvert l'effet qui porte son nom [31,32]. Il consiste en l'émission d'électrons secondaires caractéristiques de la structure électronique d'un atome ionisé par un faisceau primaire (cf. fig I.24). L'effet Auger est une propriété intrinsèque de l'atome ionisé : c'est un processus à trois électrons. Un électron incident peut créer un trou sur une couche interne K d'un atome qui devient un ion fortement instable. Ce trou est alors comblé par un électron d'un niveau supérieur L. Simultanément, du fait de la différence d'énergie $E_L - E_K$, il apparait un excès d'énergie se. Pour compenser, il peut y avoir éjection d'un électron d'un troisième niveau M. Cet électron secondaire résultant de la désexcitation de l'atome ionisé est appelé électron Auger. La figure I.24 schématise le processus Auger.

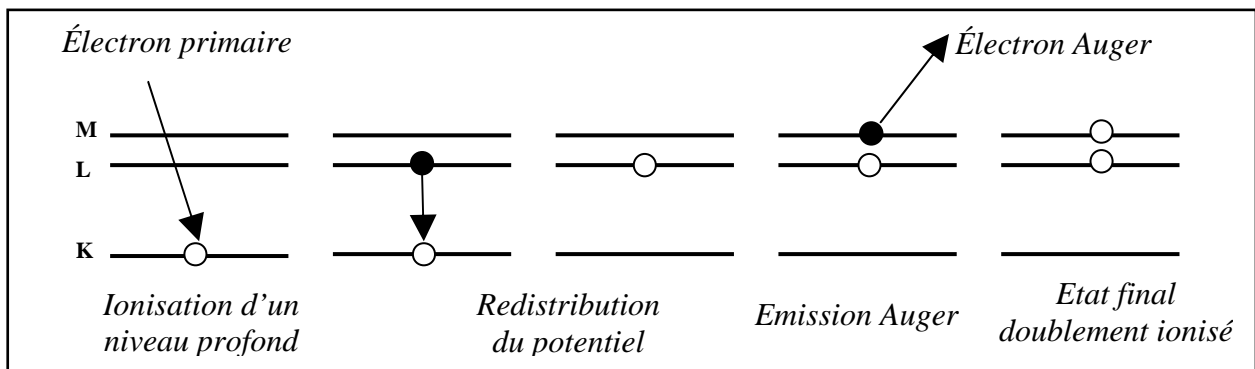


Figure I.24 : présentation schématique du principe de l'émission d'un électron Auger par un atome

L'électron Auger est caractéristique de l'atome émetteur de part la valeur de son énergie cinétique (cf. fig I.25). Par exemple, pour la transition KLM, cette énergie sera donnée par:

$$E_{KLM}=E_K-E_L-E_M-e_A \quad (I.19)$$

e_A : est une correction tenant compte du réajustement des interactions Coulombiennes dues à l'ionisation de l'atome émetteur. En utilisant la formule de Chang et Jenkins [33], l'énergie de liaison effective pour un niveau doublement ionisé est égale à la valeur moyenne des énergies de liaison correspondante aux éléments de numéro atomique Z et $Z+1$.

L'équation devient alors :

$$E_{KLM}=E_K-1/2(E_L(Z)+E_L(Z+1))-1/2(E_M(Z)+E_M(Z+1)) \quad (I.20)$$

Une modification de l'environnement chimique de l'atome émetteur entraîne un déplacement en énergie des électrons Auger ou une modification de la forme du pic Auger. La spectroscopie associée à ces électrons est la spectroscopie Auger (AES), elle consiste à détecter les électrons Auger venus des atomes des couches les plus superficielles de l'échantillon. En effet, pour la gamme des énergies cinétiques des électrons Auger, le parcours moyen inélastique λ_i est compris entre 0.5 et 2.5 nanomètres [34]. Donc les électrons Auger recueillis ne peuvent provenir en moyenne que des cinq premières couches atomiques de l'échantillon analysé.

Cette technique est très sensible puisque théoriquement un élément présent à la surface d'un échantillon avec une concentration d'un centième de monocouche sera détecté. Si d'un point de vue qualitatif, l'interprétation d'un spectre est très aisée, il en va tout autrement en ce qui concerne l'analyse quantitative qui pose un problème beaucoup plus complexe. En effet, pour mener à bien une interprétation quantitative il est nécessaire d'établir un rapport entre l'intensité du pic Auger relatif à un élément et la concentration de cet élément dans les couches superficielles.

La figure I.25 représente les trois grandes familles de transition Auger MNN, LNN et KLL en fonction de l'atome émetteur.

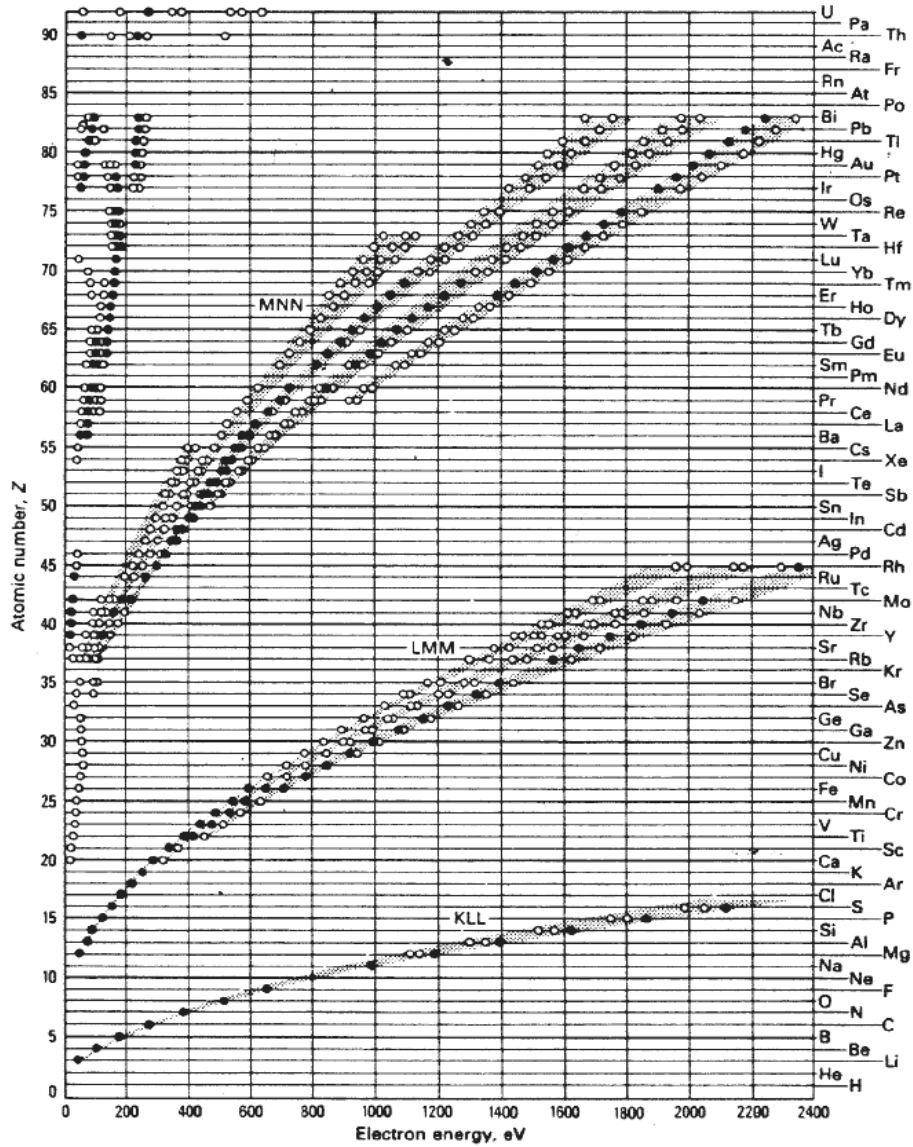


Figure I.25: énergies caractéristiques des électrons Auger

I.2.3 La spectroscopie des pertes d'énergie (EELS)

Les pics de pertes sont produits par les électrons primaires ayant cédé une petite quantité de leur énergie (quelques eV) par excitations collectives des électrons libres dans le solide. Ces oscillations sont appelées plasmons.

La fréquence dans le volume dit aussi fréquence de Langmuir de l'échantillon dépend essentiellement de la densité (n) des électrons de valence. Cette fréquence peut s'écrire :

$$\omega_v^2 = \frac{4\pi n e^2}{m} \quad (\text{I.22})$$

Avec m : la masse de l'électron,
 e : la charge de l'électron.

n : densité électronique.

L'énergie des plasmons est quantifiée par $\Delta E_{lv} = \hbar \omega_v$. Ce paramètre représente la perte par excitation d'un plasmon de volume.

La surface de l'échantillon produit une rupture du continuum de matière. Cette discontinuité donne naissance à un deuxième type d'oscillations collectives des électrons responsable d'autres pics de pertes. Ce sont des pics dus alors aux plasmons de surface qui sont créés. H. Ritchie and H. Raether [35,36] ont souligné cet effet. L'énergie des pics de plasmon de surface apparaissent à une fréquence inférieure à celle des plasmons de volume en raison de l'effet dépolarisant de la surface [5,14]:

$$\Delta E_{ls} = \hbar \omega_s = \frac{\Delta E_{lv}}{\sqrt{2}} \quad (I.23)$$

Nous verrons par la suite que la perte d'énergie par plasmons de surface est à prendre en compte dans nos simulations Monte-Carlo pour la spectroscopie EPES.

I.2.4 Le microscope électronique à balayage (MEB)

Les images ont été réalisées à TECHINAUV-CASIMIR de Clermont-Ferrand, le microscope électronique à balayage (MEB) utilisé est un ZEISS (cf. fig I.26). Canon FEG en mode secondaire avec un détecteur classique (mode SEI) et un détecteur embarqué dans la colonne (mode InLens) sous une tension de 2kV.

Le MEB est la technique d'imagerie de surface la plus fréquemment utilisée pour observer des structures de taille nanométrique. C'est un moyen rapide pour étudier la morphologie de la surface des échantillons. Elle donne des informations sur l'homogénéité de la surface, les dimensions des structures présentes sur la surface et les épaisseurs des différentes couches de l'échantillon dans le cas d'une observation en tranche.

Le principe de fonctionnement d'un MEB est le suivant : une source émet un faisceau d'électrons, qui sont fortement accélérés. Ce faisceau est focalisé sur la surface de l'échantillon, et balaye la surface à observer. Les électrons secondaires de faible énergie, résultant des chocs inélastiques entre les électrons du faisceau incident et ceux du matériau analysé, sont émis à partir de la surface. L'enregistrement de ce signal d'électrons secondaires (mode SEI ou In Lens) en fonction des paramètres de balayage permet de reconstituer une image essentiellement topographique de la surface de l'échantillon.

Cette technique d'analyse possède un plus fort grandissement (jusqu'à fois 1 000 000 pour les MEB haute résolution) et une plus forte profondeur de champ que la microscopie optique.



Figure I.26 : microscope électronique à balayage modèle SUPRA 55VP ZEISS

I. 3 Elaboration d'échantillons nanoporeux

La plupart des travaux réalisés dans la littérature ont été faits sur des surfaces naturellement planes. Les premiers travaux portant sur des surfaces poreuses ont été ceux du silicium poreux pour son intérêt dans l'émission de la lumière.

Pour ce travail, nous nous sommes intéressés à une approche originale d'élaboration de nanopores en arrangement contrôlé en surface des substrats.

Pour pouvoir avoir des pores organisés sur une surface de Si(111), nous avons utilisé des masques d'oxyde d'aluminium (AAO) puis un bombardement ionique argon sous ultra-vide. La topographie de surface dépend d'un grand nombre de facteurs tels que: l'énergie des ions, l'angle d'incidence des ions, le temps de bombardement ionique et la pression d'Argon dans l'enceinte ultra-vide.

I.3.1 Fabrication de masques d'alumine (AAO)

Les masques à base d'oxyde d'aluminium ont été réalisés par voie électrochimique par O. Awitor à l'IUT de Mesures Physiques (Université d'Auvergne de Clermont-Ferrand-I). Les différentes étapes sont résumées ci-après figure I.27. La feuille d'aluminium de départ est pure à 99,999%.

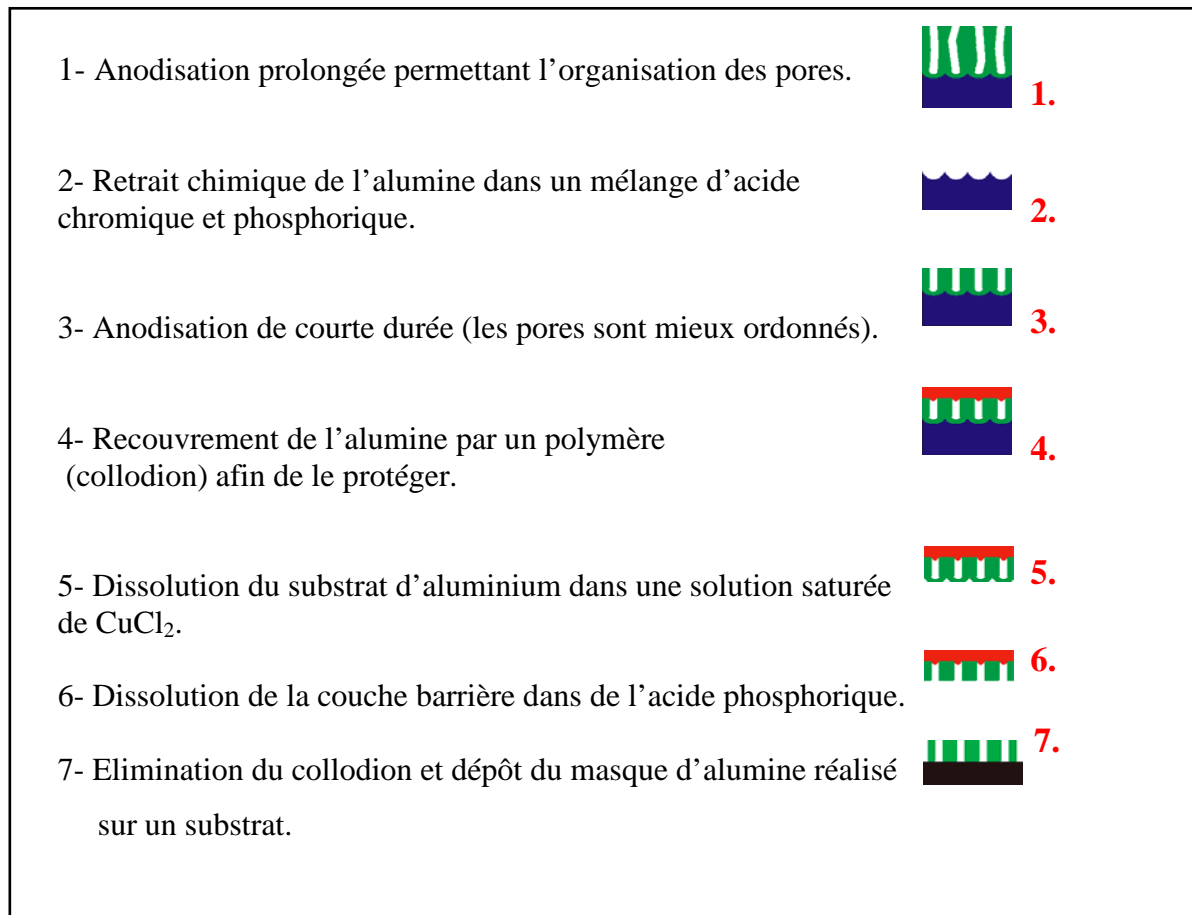


Figure I.27 : résumé des différentes étapes de la fabrication d'un masque AAO

La figure I.28 présente deux images d'un masque AAO obtenues en microscopie électronique à balayage (MEB).

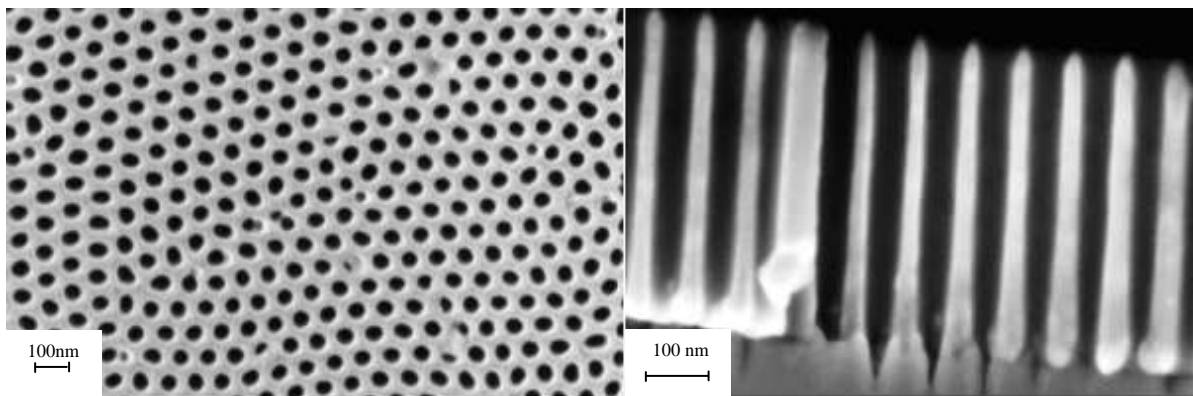


Figure I.28 : images MEB d'un masque AAO obtenues à 2keV en mode secondaire (SEI ou InLens). (a) vue de la surface d'un masque. (b) vue sur la tranche d'un masque déposé sur la surface

Les masques que nous avons utilisés ont les caractéristiques suivantes : le diamètre des pores est de l'ordre de 50 nm, la distance entre les centres de deux pores consécutifs est de 100 nm et l'épaisseur du masque est d'environ 500 nm.

I.3.2 Réalisation des substrats de Si(111) poreux par bombardement ionique

Un nettoyage chimique des surfaces de silicium est nécessaire pour éliminer les couches contaminantes. Ce nettoyage ex-situ consiste à plonger le substrat de Si dans un bain d'acide fluorhydrique de concentration 48% pendant une durée de 10 min. L'arrêt de ce processus d'attaque se fait par rinçage de la surface de Si avec de l'eau désionisée. Ensuite le substrat de Si est trempé dans un bain de méthanol. Puis le masque AAO déposé sur la surface de Si(111). L'échantillon est ensuite introduit sous ultra vide afin de subir un bombardement ionique d'argon. Le bombardement ionique réalisé dans cette étude se fait sous un angle d'incidence de 0° par rapport à la normale à la surface de l'échantillon. Les conditions de bombardement ionique que nous avons utilisé sont les suivantes :

- l'énergie des ions argon : 2 keV ;
- la densité de courant : $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$;
- la pression dans la chambre : 10^{-4} Pa ;
- le temps de bombardement : 4h.

La figure I.29 représente le masque AAO et la surface Si (111) après un bombardement ionique de 4h. Nous observons que le masque d'alumine n'est pas détruit, cependant on voit un effet d'érosion des bords des trous.

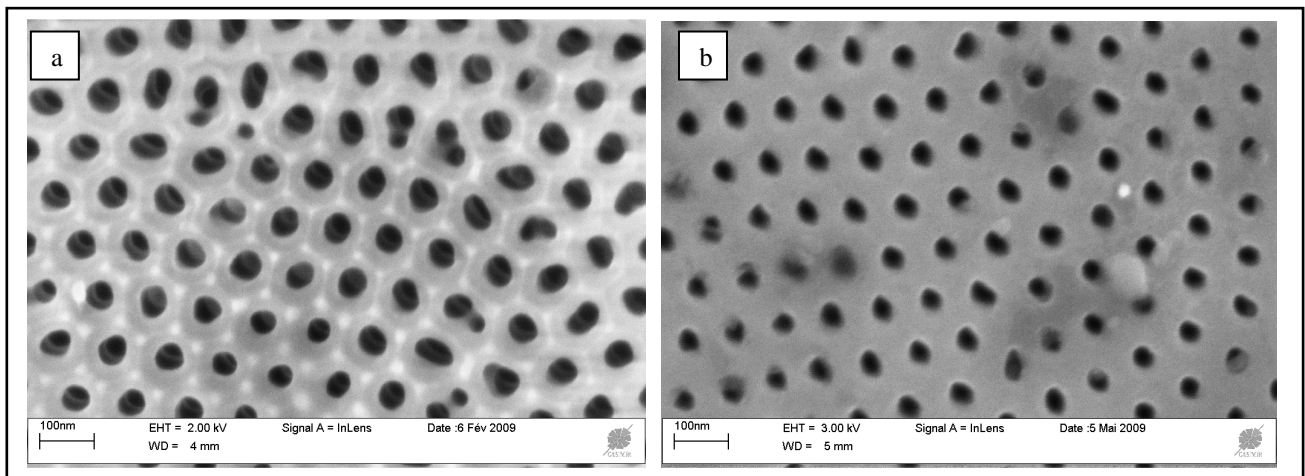


Figure I.29 : images MEB (a) d'un masque AAO et (b) de la surface nanostructurée de Si(111) après un bombardement ionique de 4 h

D'autre part, constatons une bonne organisation des nanopores sur la surface de silicium. Le diamètre des pores est de l'ordre de 40 nm ce qui est plus faible que le diamètre des pores du masque AAO initial. Ceci est sans doute dû à l'effet d'ombrage des ions par le masque.

En positionnant l'échantillon sur la tranche, nous avons pu estimer la profondeur des trous réalisés. Dans cette expérience elle était d'environ 70 nm (cf. fig I.30).

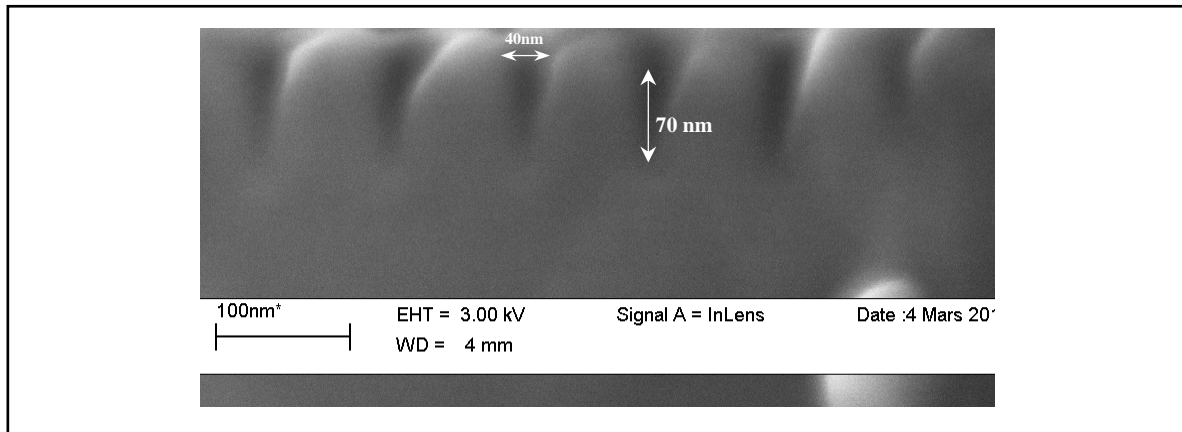


Figure I.30 : image MEB sur la tranche d'une surface de silicium poreuse après 4 heures de bombardement ionique à une énergie de 3 keV

I.3.3 Traitement d'images sous Matlab

Le but de cette partie est de déduire le taux de recouvrement des pores par rapport à la surface plane de silicium initiale. Cette étape a été réalisée à l'aide d'un programme informatique en langage Matlab.

Analysons tout d'abord, les images obtenues par MEB : elles sont constituées de pixels auxquels sont associés des niveaux de gris. Une image possède 256 niveaux de gris qui varient de 0 (noir) à 255 (blanc). Leur traitement permet d'extraire des informations significatives. L'image initiale est tout d'abord traitée de manière à ce que la surface de silicium soit noire et les nanopores soient blancs (cf. fig I.31). L'histogramme d'une image représente le nombre de pixels en fonction des niveaux de gris. Il donne donc une excellente idée de la séparation entre un objet qui est clair et un objet qui est foncé. L'utilisation de cet histogramme permet le seuillage d'une image. Autrement dit, nous définissons un seuil au-dessus ou au-dessous duquel on va garder certaines valeurs de niveaux de gris (cf. fig I.31).

Le programme peut déterminer alors le taux de recouvrement des nanopores sur la surface en calculant le rapport entre le nombre de pixels correspondant aux nanopores (blancs) et le nombre total de pixels de l'image.

Nous présentons sur la figure I.31 les résultats des traitements d'images effectués sur un substrat de silicium. Pour un traitement donné, quatre images sont présentées, à savoir l'image brute obtenue par MEB (image initiale), l'image égalisée (issue du réhaussement par contraste des points blancs), l'image seuillée (obtenue après application du seuil) et l'image restante (qui est la différence entre l'image seuillée et l'image initiale). Pour la surface de silicium bombardée pendant 4 h au travers d'un masque AAO, le taux de recouvrement des pores par rapport à l'aire unité est estimé à TR=19%.

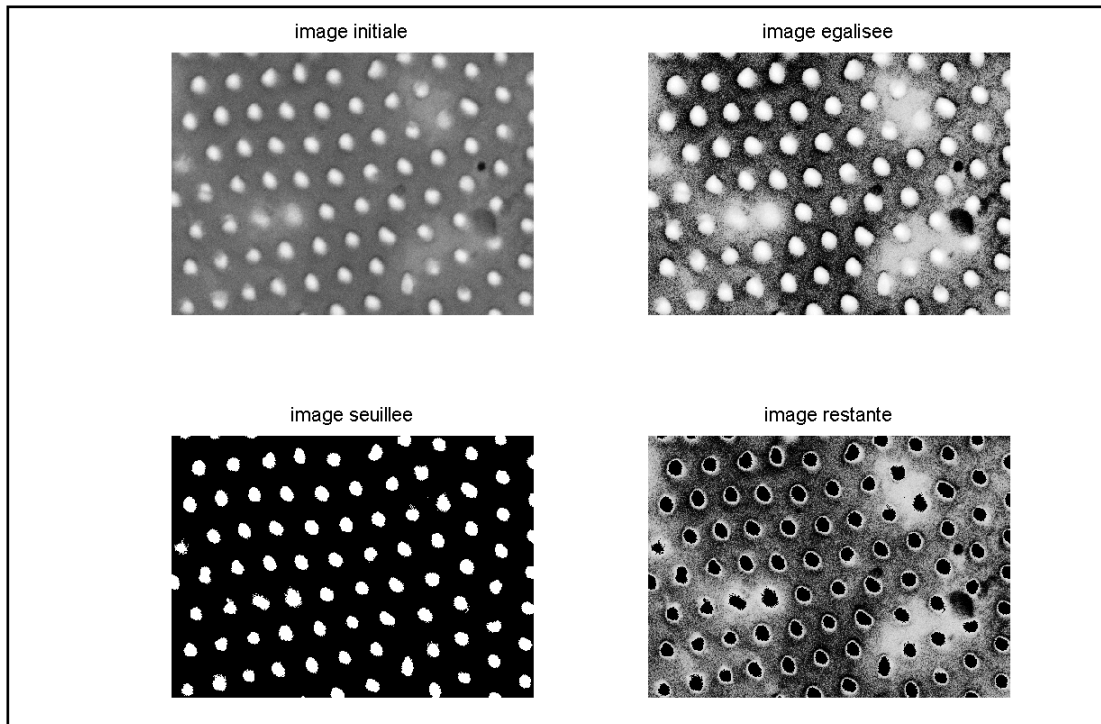


Figure I.31 : traitement informatique de l'image d'un silicium poreux bombardé quatre heures (TR = 19%)

Conclusions

Dans ce chapitre introductif, nous avons présenté l'ensemble des techniques d'analyses expérimentales mises à notre disposition au cours de ce travail. Nous avons plus particulièrement insisté sur les spectroscopies d'électrons notamment la spectroscopie du pic élastique EPES. Nous allons voir par la suite, que cette spectroscopie doit être associée à une simulation Monte-Carlo décrivant le parcours des électrons dans la matière afin d'obtenir des résultats quantitatifs. Il est nécessaire d'avoir une parfaite connaissance de tous les paramètres expérimentaux tels que : l'énergie, l'angle d'incidence des électrons primaires, l'angle d'acceptance de l'analyseur et les éléments présents sur la surface à étudier. Ces données sont, en effet, essentielles pour la simulation Monte-Carlo.

Enfin, nous avons résumé les différentes étapes de la fabrication de surfaces de silicium (111) nanoporeuses. Afin de réaliser des pores bien organisés, nous avons utilisé des masques d'oxyde d'aluminium (AAO) puis un bombardement ionique argon sous ultra-vide.

Références bibliographiques

- [1] Luc Bideux. Thèse de Docteur de l'Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand II, N° d'ordre 6095 (1994).
- [2] Christine Robert. Thèse de Docteur de l'Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand II, N° d'ordre D.U. 115 (1996).
- [3] Matthieu Petit. Thèse de Docteur de l'Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand II, N° d'ordre D.U. 1534 (2004).
- [4] Yamina Ould-Metidji. Thèse de Docteur de l'Université Blaise Pascal, N° d'ordre : DU 1382 (2002).
- [5] Bernard Gruzza. Thèse de Docteur es Sciences physiques de l'Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand II, N° d'ordre 389 (1987).
- [6] R. Schmid, K.H. Gaukler. H. Seiler *Scanning Electron Microscopy* 11 (1983) 501-509.
- [7] Omicron. Nanotechnologie. *EA 125 Energy Analyser. Version 2.* 3 July 20, 2005.
- [8] G. Gergely, *Progress in Surf Sci.* 71 (2002) 31–88.
- [9] E. Bauer, *J. Vac. Sci. Technol.* 7 (1970) 3.
- [10] G. Gergely, *Surf. Interf. Anal.* 3 (1981) 201.
- [11] G. Gergely, *Vacuum* 33 (1983) 89-91.
- [12] G. Gergely, *Scanning* 8 (1986) 203.
- [13] B. Gruzza, B. Achard, C. Pariset, *Surf. Sci* 162 (1985) 202-208.
- [14] C. Jardin, D. Robert, B. Achard, B. Gruzza, C. Pariset, *Surf. Interf. Anal.* 10 (1987) 301-305.
- [15] B. Gruzza, C. Pariset, *Phys. Scrip.* 39 (1989) 508-512.
- [16] C. Robert, B. Gruzza, L. Bideux, P. Bondot, *Math. Comput. Simul.* 47 (1998) 419-427.
- [17] A. Jablonski, P. Jiricek, *Surf. Sci.* 412-413 (1998) 42-54.
- [18] A. Jablonski, *Surf. Sci.* 151 (1985) 166-182.
- [19] M. Krawczyk, A. Jablonski, L. Zommer, J. Toth, D. Varga, L. Kover, G. Gergely, M. Menyhard, A. Sulyok, Zs. Bendek, B. Gruzza, C. Robert, *Surf. Interf. Anal.* 33 (2002) 23-28.
- [20] M. Krawczyk, L. Zommer, J.W. Sobczak, A. Jablonski, M. Petit, C. Robert-Goumet, B. Gruzza, *Surf. Sci.* 566-568 (2004) 856 – 861.
- [21] Y. Lykhach, V. Nehasil, *Appl. Surf. Sci.* 7796 (2002) 1-10.
- [22] Y. Lykhach, K. Masek, V. Nehasil, *Surf. Sci.* 507–510 (2002) 655-661.
- [23] B. Gruzza, C. Robert, L. Bideux, *Appl. Surf. Sci.* 212-213 (2003) 667-673.
- [24] L. Bideux, C. Robert, S. Merle, B. Gruzza, E. Goumet, E. Gil-Lafon, *Surf. Interf. Anal.* 26 (1998) 903-907.
- [25] S. Chelda, C. Robert-Goumet, B. Gruzza, L. Bideux, G. Monier, *Surf. Sci.* 602 (2008) 2114-2120.
- [26] A. Jablonski, K. Olejnik, J. Zemek, *Electron spect. Related. Phen.* 152 (2006) 100-106.
- [27] Christine Robert-Goumet. HDR, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand II, N° d'ordre 262 (2008).
- [28] W. Dolinski, H. Nowicki, S. Mroz, *Surf. Interf. Anal.* 11 (1988) 229.

- [29] S. Mróz, *Progress in surf. Sci.* 48 (1995) 157-166.
- [30] S. Mróz, M. Nowicki, *Surf. Sci.* 297 (1993) 66-70.
- [31] P. Auger, *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris.* 177 (1923).
- [32] P. Auger, *J. Phy. Radium.* 6 (1926) 205.
- [33] M. F. Chung, L. H Jenkins, *Surf. Sci.* 22 (1970) 479 - 485.
- [34] M. P. Seah, W. A. Dench., *Surf. Interf. Anal.* 1 (1979) 2-11.
- [35] H. Raether *Springer Tracts in Modern Physics* (Springer Verlag Berlin, Heideberg, New York, 1980) Vol.88.
- [36] H. R. Ritchie, *Phys. Rev.* 106 (1957) 874-881.

CHAPITRE II

SIMULATION MONTE CARLO (MC1) ASSOCIÉE À LA SPECTROSCOPIE DES ÉLECTRONS RÉTRODIFFUSÉS ÉLASTIQUEMENT (E.P.E.S) ADAPTÉE À L'ÉCHELLE SUBMICROMÉTRIQUE

- II.1 Contribution de la méthode de Monte-Carlo associée à l'EPES**
- II.2 Résultats obtenus par la simulation MC1**
- II.3 Applications de la simulation MC1**

Introduction

Dans les années 80, une nouvelle méthode d'analyse a vu le jour sous l'acronyme E.P.E.S (Elastic Peak Electron Spectroscopy) proposée par G. Gergely [1-3] désignant la spectroscopie associée au pic élastique. Elle se base sur la détermination du rendement de rétrodiffusion élastique η_e défini comme le rapport entre le courant d'électrons élastiquement réfléchis et le courant primaire des électrons incidents. Cependant, elle est souvent associée à une simulation Monte-Carlo décrivant le parcours des électrons dans la matière afin d'obtenir des résultats quantitatifs. Plusieurs algorithmes de calcul ont été développés pour décrire ce parcours par différents auteurs A. Jablonski [4,5], B. Gruzza [6] et plus récemment A. Dubus [7]. B. Gruzza [6] a développé une simulation qui s'appuie sur la description des substrats à travers des empilements de couches atomiques. Une originalité de cette approche est de connaître la profondeur atteinte par les électrons élastiquement réfléchis dans le matériau.

Le travail présenté dans ce chapitre contribue à la connaissance et à l'interprétation des résultats obtenus par spectroscopie E.P.E.S grâce à des données issues d'une simulation informatique décrivant le cheminement des électrons dans la matière.

Ce chapitre se compose de trois parties :

- La première partie est consacrée à la théorie de la diffusion élastique ainsi qu'au programme de simulation Monte Carlo (MC1). Pour réaliser un modèle informatique qui puisse simuler le processus de la spectroscopie E.P.E.S c'est-à-dire simuler les trajectoires des électrons dans la matière, il est nécessaire de bien connaître les phénomènes physiques mis en jeu. Après un rappel théorique de l'interaction des électrons avec la matière et la description de la théorie de la diffusion élastique, nous allons présenter la simulation informatique MC1 basée sur le parcours aléatoire des électrons dans la matière. Nous indiquerons en particulier la méthode de calcul des sections efficaces différentielles qui sont des données de base pour le programme.

- Les résultats obtenus par cette simulation MC1 et l'état de l'art sur la détermination du libre parcours moyen inélastique (λ_i) sont présentés dans la deuxième partie.

La simulation MC permet de déterminer de façon précise le nombre d'électrons réfléchis élastiquement en fonction de différents paramètres comme, les angles d'émission, les angles de collection et les profondeurs atteintes. En faisant varier l'énergie primaire des électrons incidents, la spectroscopie associée est appelée par la suite MMEPES (Multi-Mode Elastic Peak Electron Spectroscopy) [8].

- Dans la troisième partie, je présenterai une des applications de cette simulation MC1 qui consiste à calculer la transmission d'un analyseur HSA. Ce calcul est basé sur des résultats

expérimentaux de la spectroscopie E.P.E.S associés à la simulation MC1. Ensuite, des dépôts d'or sur des substrats d'argent et de cuivre sont présentés dans le but de comparer les résultats expérimentaux à la simulation MC1 pour déterminer le mode de croissance. Enfin, une étude originale de la rugosité de surface sera décrite. La simulation MC1 a été adaptée afin de prendre en compte cette rugosité à l'échelle micrométrique (MC1-SR), en effet la non planéité d'une surface joue un rôle important sur l'intensité du pic élastique [9,10].

II.1 Méthode Monte-Carlo appliquée au cheminement des électrons dans le matériau

II.1.1 Interactions électron – matière

Le problème de l'interaction entre atomes et électrons a été traité par des méthodes de mécanique ondulatoire pour la première fois par M. Born [11].

Lorsqu'un faisceau d'électrons mono-énergétique pénètre dans un échantillon solide, il subit un certain nombre d'interactions, élastiques et inélastiques. Les interactions élastiques, principalement avec les centres diffuseurs, induisent des variations plus ou moins brutales de la direction des électrons incidents sans perte d'énergie. Ces interactions sont aussi appelées communément « diffusions élastiques ». Les interactions inélastiques provoquent une perte progressive de l'énergie des électrons. La résultante de ces interactions induit pour chaque électron une « trajectoire », de longueur finie et de forme aléatoire qui peut être simulé par méthode Monte-Carlo.

De manière générale; la diffusion élastique des électrons est due à des interactions Coulombiennes avec les centres diffuseurs. Au cours de ces collisions, l'énergie cinétique des électrons et leur quantité de mouvement sont conservées. Les centres diffuseurs qui induisent dans leur environnement un champ électrique très intense, peuvent faire subir à l'électron un changement de direction allant jusqu'à 180°.

Les électrons réfléchis par l'échantillon possèdent la même énergie que les électrons incidents: ce sont les électrons rétrodiffusés élastiquement. Ce sont eux qui forment le pic élastique. Nous allons voir que l'énergie et le nombre de ces électrons dépendent essentiellement :

- du matériau étudié ;
- de l'angle d'incidence du faisceau d'électrons primaires et de leur énergie.

Les processus de diffusion inélastique sont essentiellement les plasmons et les processus d'ionisation de couches atomiques.

Les deux types d'interactions que nous venons de citer doivent être pris en compte dans toute étude du cheminement des électrons dans la matière.

II.1.2 Approche théorique de la diffusion élastique

L'étude théorique la plus appropriée de l'interaction élastique fait appel à la mécanique quantique. A l'issue d'une interaction, les particules sont déviées sans perte d'énergie d'un angle de diffusion θ (cf.fig II.1), il s'agit de rendre compte de l'interaction au moyen d'une fonction $f(\theta)$, dite amplitude de diffusion.

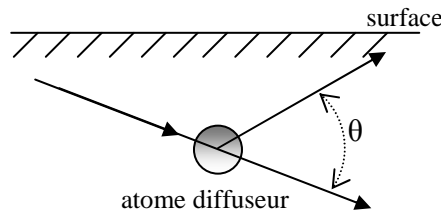


Figure II.1 : schématisation d'une interaction élastique avec un atome diffuseur

La diffusion avec les atomes du substrat est Coulombienne et l'électron peut être représenté par une onde, ayant une longueur d'onde égale à $\lambda = h/mv$, où v est la vitesse et m la masse de l'électron, conformément à l'hypothèse de M.L. de Broglie [12].

Le phénomène physique se présente donc comme la diffusion d'une onde plane incidente ψ_i associée à l'électron primaire, par le centre diffuseur.

Avec :

$$\psi_i = A \exp[i(kz - \omega t)] \quad (\text{II.1})$$

$$\text{avec } k = \frac{2\pi}{\lambda}, \omega = \frac{2\pi E}{h}, E = \frac{1}{2}mv^2 \quad (\text{II.2})$$

E : énergie cinétique de l'électron ;

z : direction incidente ;

λ : longueur d'onde de Broglie.

L'onde diffusée ψ_d est une onde sphérique dont la longueur d'onde est identique à celle de l'onde incidente, elle s'écrit sous la forme :

$$\psi_d = \frac{f(\theta)}{r} \exp[i(kz - \omega t)] \quad (\text{II.3})$$

avec $f(\theta)$: l'amplitude de diffusion,

r : la distance par rapport à l'atome diffuseur.

L'atome diffuseur peut être assimilé à un champ statique (le champ Hartree Fock ou le champ Thomas Fermi Dirac), cela conduit à négliger la polarisation de l'atome due à l'électron diffusé. L'énergie potentielle de l'électron dans le champ de l'atome est une fonction bien définie $V(r)$ dépendante de la distance r du noyau diffuseur. De plus, cette fonction est indépendante de la vitesse de l'électron. Par la suite, aux énergies considérées, nous avons fait appel au potentiel à symétrie sphérique de Thomas-Fermi-Dirac [13].

La fonction d'onde totale ψ est la somme de l'onde incidente et de l'onde diffusée $\psi = \psi_i + \psi_d$. Elle est solution de l'équation de Schrödinger suivante:

$$\Delta^2 \psi + \left(k^2 - \frac{8\pi^2 m V(r)}{h^2} \right) \psi = 0 \quad (\text{II.4})$$

La solution de Faxen et Holtsmark [14] conduit à développer la fonction d'onde incidente en une série de termes de petites amplitudes. Loin du centre diffuseur, le potentiel est considéré comme nul ($V(r)=0$), la solution pour les ondes incidente et diffusée sera de la forme :

$$\psi_i(r, \theta) = A_i \frac{\sum_{n=0}^{\infty} P_n(\cos \theta) \cdot g_n(r)}{r} \quad (\text{II.5})$$

et

$$\psi_d(r, \theta) = A_d \frac{\sum_{n=0}^{\infty} P_n(\cos \theta) \cdot G_n(r)}{r} \quad (\text{II.6})$$

Où A_i et A_d sont des constantes liées respectivement à l'onde incidente et à l'onde diffusée,
 $P_n(\cos \theta)$: les polynômes de Legendre d'ordre n ,
 $g_n(r)$ et $G_n(r)$: les solutions de la série d'équations différentielles suivantes :

$$\frac{d^2 g_n}{dr^2} + \left(k^2 - \frac{n(n+1)}{r^2} \right) = 0 \quad (\text{II.7})$$

$$\frac{d^2 G_n}{dr^2} + \left(k^2 - \frac{8\pi^2 m V(r)}{h^2} - \frac{n(n+1)}{r^2} \right) = 0 \quad (\text{II.8})$$

Pour déterminer l'expression complète des amplitudes des fonctions d'ondes incidente et diffusée, il suffit de considérer uniquement les solutions asymptotiques des équations différentielles donnant les facteurs g_n et G_n lorsque r tend vers l'infini. Il vient alors :

$$\psi_i(r \rightarrow \infty, \theta) = A_i \sum_{n=0}^{\infty} P_n(\cos \theta) \frac{\sin\left(kr - \frac{n\pi}{2}\right)}{kr} \quad (\text{II.9})$$

$$\psi_d(r \rightarrow \infty, \theta) = A_d \sum_{n=0}^{\infty} P_n(\cos \theta) \frac{\sin\left(kr - \frac{n\pi}{2} + \delta_n\right)}{kr} \quad (\text{II.10})$$

L'expression de l'onde diffusée diffère de celle de l'onde incidente d'une constante δ_n . Celle-ci représente le déphasage entre les deux ondes suite à l'interaction. Au moment de l'interaction, l'onde diffusée se propage par rapport à l'onde incidente avec une différence de phase qui s'accroît progressivement tant que l'action du potentiel diffuseur influe sur l'électron. Au-delà d'une certaine distance, l'action du potentiel devient négligeable, et la différence de phase demeure constante et vaut δ_n .

Le calcul des constantes A_i et A_d en utilisant les conditions aux limites permet d'obtenir l'expression finale de l'amplitude de l'onde diffusée

$$\psi_d(r \rightarrow \infty, \theta) = (2ik)^{-1} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) (e^{2i\delta_n} - 1) P_n(\cos \theta) \frac{e^{ikr}}{r} \quad (\text{II.11})$$

Le flux d'électrons diffusés traversant une surface dS éloignée pourra alors s'écrire :

$$\Phi_d = N |\psi_d|^2 v dS = N |\psi_d|^2 v r^2 d\Omega = N v |f(\theta)|^2 d\Omega \quad (\text{II.12})$$

avec N : la densité d'électrons primaires et v la vitesse des électrons.

$|\psi_d|^2$ est donc la probabilité de diffusion de l'électron.

Le nombre d'électrons diffusés par l'interaction élastique rapporté au nombre d'électrons initial est alors donné par l'expression suivante :

$$\frac{\Phi_d}{\Phi_i} = \frac{N v |f(\theta)|^2}{N v} d\Omega = |f(\theta)|^2 d\Omega = d\sigma \quad (\text{II.13})$$

Avec $\Phi_i = N v$: le flux d'électrons incidents.

$d\sigma$ est donc la section efficace différentielle.

Le nombre d'électrons diffusés par unité d'angle solide est proportionnel à la section efficace différentielle de diffusion.

On obtient alors :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\theta)|^2 = A^2 + B^2 \quad (\text{II.14})$$

avec

$$A = (2ik)^{-1} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) [\cos(2\delta_n) - 1] P_n(\cos \theta) \quad (\text{II.15})$$

$$B = (2ik)^{-1} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) [\sin(2\delta_n)] P_n(\cos \theta) \quad (\text{II.16})$$

Où $d\Omega = \sin \theta d\theta d\varphi$ dans un repère avec des coordonnées sphériques.

La probabilité de diffusion dans l'angle $d\theta$ est :

$$\frac{d\sigma}{d\theta} = 2\pi |f(\theta)|^2 \sin \theta \quad (\text{II.17})$$

En intégrant sur tous les angles, on obtient la section efficace totale de diffusion [15]:

$$\sigma_T = 2\pi \int_0^{\pi} |f(\theta)|^2 \sin \theta d\theta \quad (\text{II.18})$$

La figure II.2 représente les variations des sections efficaces différentielles $d\sigma/d\Omega = |f(\theta)|^2$ pour quatre éléments de numéros atomiques très différents Au, Ag, Cu et Si ($14 \leq Z \leq 79$) pour plusieurs énergies et en fonction de l'angle de diffusion θ . Ces courbes ont été calculées à l'aide du potentiel sphérique Thomas-Fermi-Dirac $V(r)$, en utilisant la méthode de la fonction d'onde partielle [13]. On remarque que les fonctions décroissent rapidement pour des angles de déviation grands. Cette décroissance n'est pas vraiment monotone mais présente des oscillations en fonction de l'angle de déviation. Pour des énergies primaires supérieures à 1keV, on remarque une décroissance jusqu'à 90° quelque soit l'élément considéré. Il apparaît que ces sections différentielles $d\sigma/d\Omega$ diminuent avec l'énergie des électrons tandis qu'elles augmentent généralement avec le numéro atomique. De plus, les oscillations à basse énergie sont plus prononcées pour les éléments lourds.

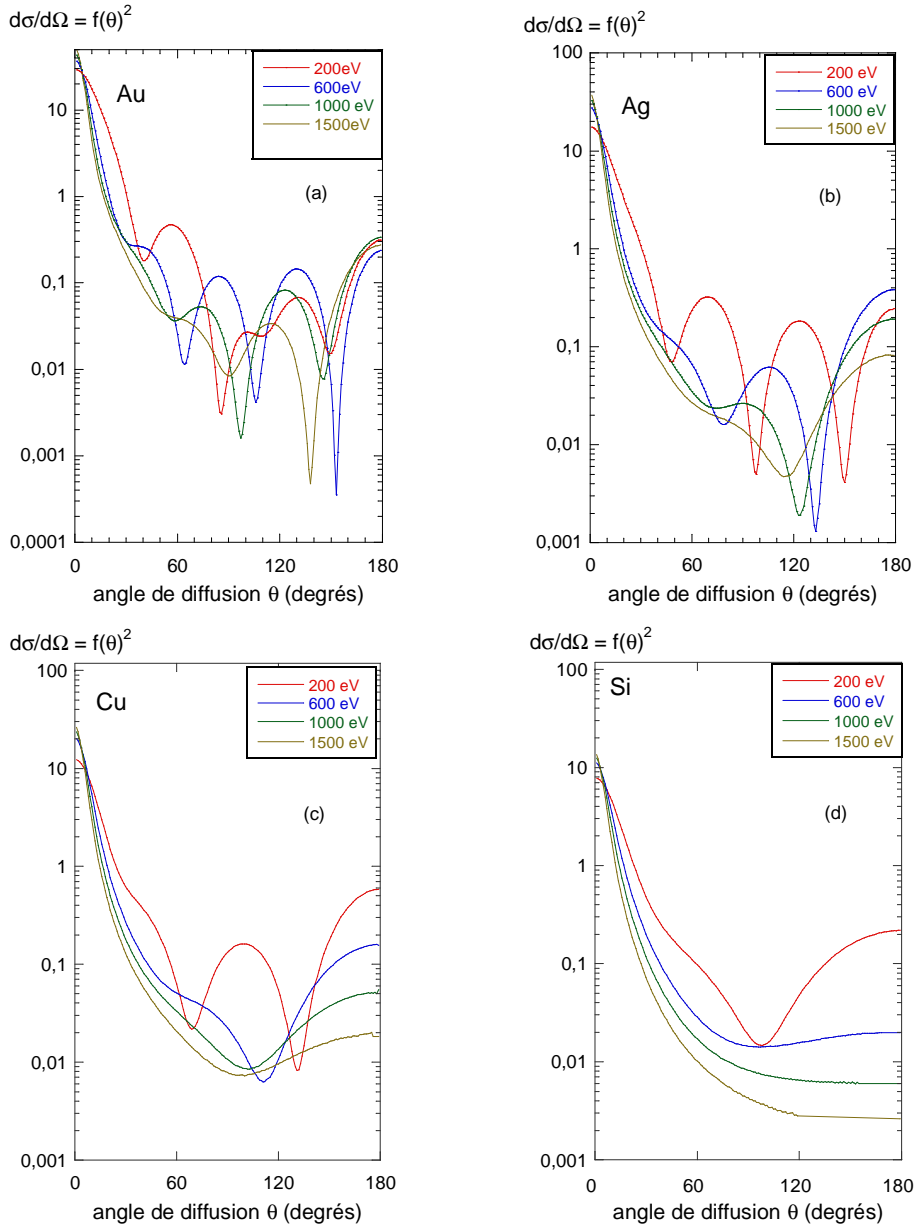


Figure II.2 : variations de la section efficace différentielle ($d\sigma/d\Omega$) pour différentes énergies primaires et pour différents éléments atomiques : Au $Z=79$ (a), Ag $Z=49$ (b) Cu $Z=29$ (c) et Si $Z=14$ (d)

La figure II.3 représente l'amplitude de diffusion $f(\theta)$ en fonction de l'angle de diffusion θ . On observe que quelque soit l'énergie primaire ou le matériau considéré, la diffusion vers l'avant est la plus importante. Cette figure est réalisée par symétrie de la fonction $f(\theta)$ avec $\theta \in [0^\circ, 180^\circ]$.

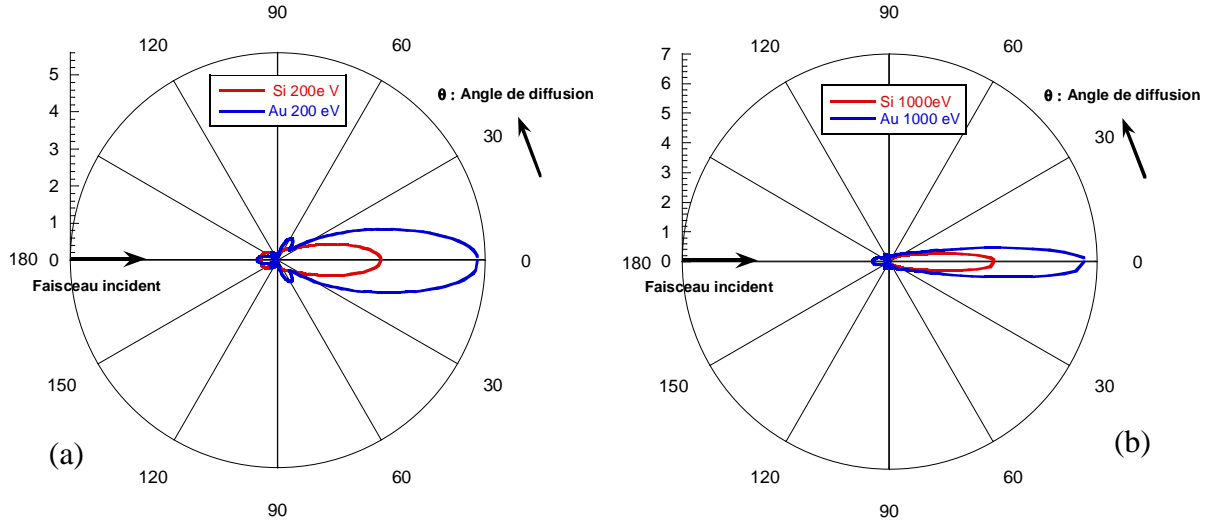


Figure II.3 : variations de l'amplitude de diffusion des électrons $f(\theta)$ pour deux éléments atomiques : Si et Au pour des énergies primaires de 200 eV (a) et 1000 eV (b)

- Calcul du déphasage δ_n entre l'onde incidente et l'onde diffusée :

La résolution des équations différentielles précédentes nécessite de calculer δ_n : le déphasage entre l'onde incidente et l'onde diffusée. Ce calcul très complexe nécessite une résolution numérique. Cette dernière est basée sur une démarche originale utilisant la méthode W. E. Milne [16] pour la résolution simultanée des équations différentielles :

- la première étape consiste en un calcul d'une solution sous forme d'une série pour connaître les conditions initiales.
- la deuxième étape est un calcul numérique des fonctions d'onde Ψ_i et Ψ_d en choisissant comme potentiel $V(r)$, le potentiel de Thomas-Fermi-Dirac sur une distance r_0 .

La méthode de Milne corrige et affine les solutions des équations différentielles. Les résultats sont calculés par itérations successives jusqu'à l'obtention d'une différence de phase constante. Dès que les fonctions d'onde ne sont plus affectées par le potentiel, le déphasage est calculé à chaque passage à 0 des fonctions d'onde (avec la même pente). Le potentiel de Thomas-Fermi-Dirac qui est constitué de fonctions exponentielles décroissantes peut être négligé à partir d'une distance r_0 . Il est valable uniquement pour des énergies du faisceau primaire supérieures à 100 eV. En effet, il ne tient pas compte de certains effets physiques comme l'échange d'électrons. La méthode, qui vient d'être détaillée, est non relativiste. Il est cependant possible d'utiliser les calculs relativistes publiés par la base de données du NIST [57]. Les résultats ainsi obtenus pour $f^2(\theta)$ par cette méthode sont en bon accord avec ceux publiés par M. Fink et J. Ingram [17]. La probabilité $f^2(\theta)$ est très importante pour connaître l'angle de déviation θ des électrons après un choc élastique.

Des probabilités de diffusion dans l'angle $d\theta$ sont représentées sur la figure II.4. La probabilité a été calculée pour quatre nombres atomiques différents (Au, Ag, Cu et Si). On observe aussi des oscillations en fonction de l'angle de déviation qui sont plus prononcées à basse énergie pour les éléments lourds.

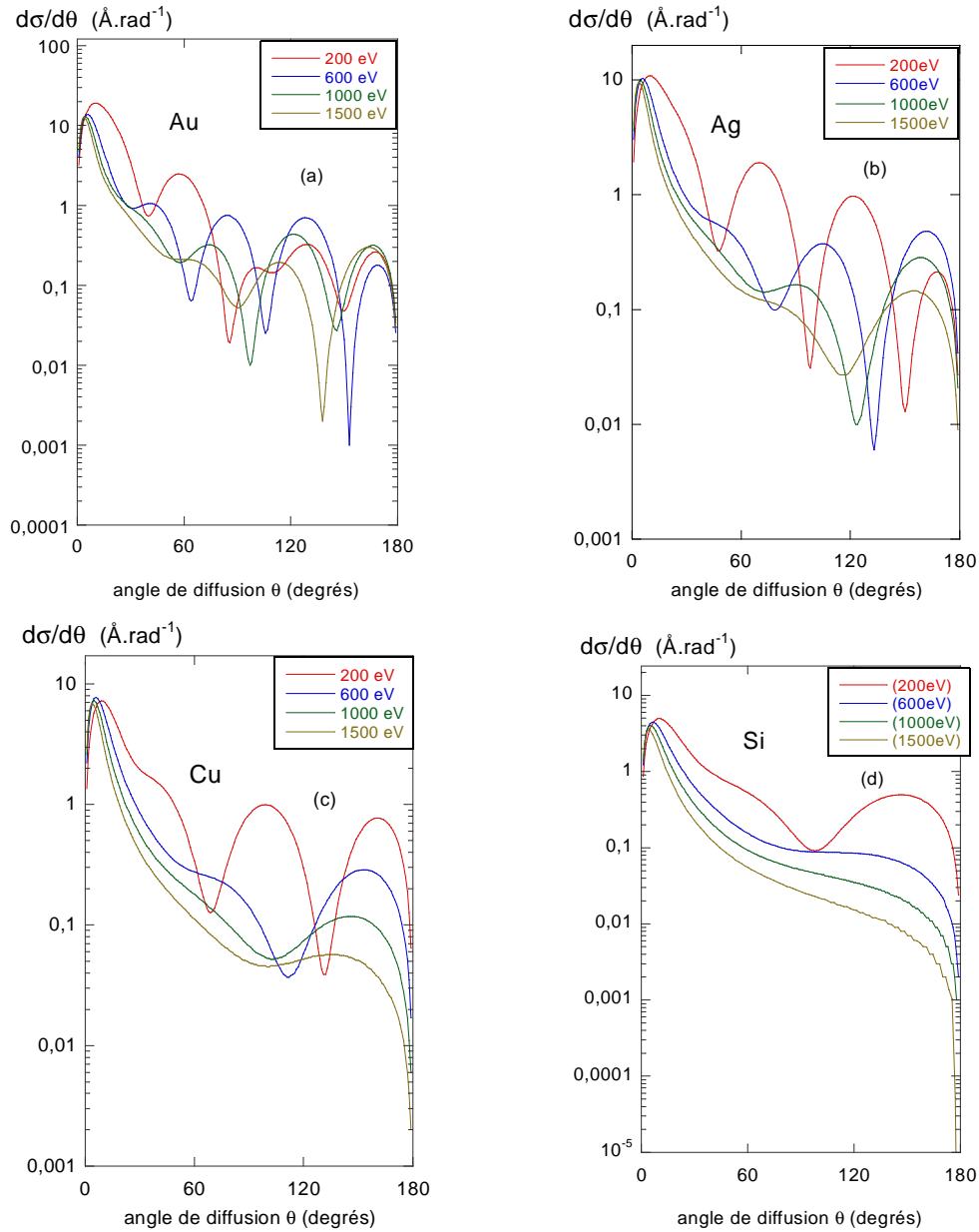


Figure II.4 : variations de la probabilité de diffusion dans un angle $d\theta$ pour différentes énergies primaires et pour différents éléments atomiques : Au $Z=79$ (a), Ag $Z=49$ (b) Cu $Z=29$ (d) et Si $Z=14$ (a)

II.1.3 Programme de simulation Monte-Carlo du parcours des électrons dans le matériau

La méthode de simulation informatique décrivant le cheminement des électrons à l'intérieur de la matière est basée sur les méthodes Monte-Carlo c'est à dire sur l'utilisation de nombres aléatoires. Dans notre cas, on se propose d'utiliser la méthode Monte-Carlo pour étudier les trajectoires des électrons incidents qui subissent des interactions élastiques.

Le programme informatique nous permettra notamment de déterminer les distributions angulaires des électrons réémis sans perte d'énergie. Notre programme permet d'étudier, un par un, le parcours des électrons dans le matériau.

Deux types d'interactions sont pris en compte :

- l'électron subit un choc inélastique pendant son parcours, il est alors abandonné ;
- l'électron ne subit que des chocs élastiques avant de ressortir du solide, il est alors comptabilisé.

Nous pourrions donc déterminer le coefficient de réflexion élastique η_e du matériau étudié. Cette simulation appelée *MC1* est adaptée à des structures qui sont modélisées par un empilement de couches atomiques [6].

II.1.3.1 Génération de nombres aléatoires

La méthode MC consiste à générer des nombres aléatoires dans un intervalle [0,1] (cf. fig II.5). La densité de l'intervalle n'est pas, dans le cas le plus général, uniforme. Ceci signifie qu'une variable aléatoire définie sur un intervalle [a,b] avec une probabilité $P(x)$ a une chance d'avoir une valeur u dans l'intervalle [a,b] égale $P(u)du$.

Par intégration sur tout l'intervalle [a,b], on obtient donc:

$$\int_a^b P(u)du=1 \quad (II.19)$$

On définit la fonction de répartition $F(x)$ qui donne la probabilité pour la variable x d'avoir une valeur comprise entre a et X (cf. fig II.5) par:

$$F(x)=\int_a^X P(x) dx \quad (II.20)$$

d'où $F(a)=0, F(b)=1$

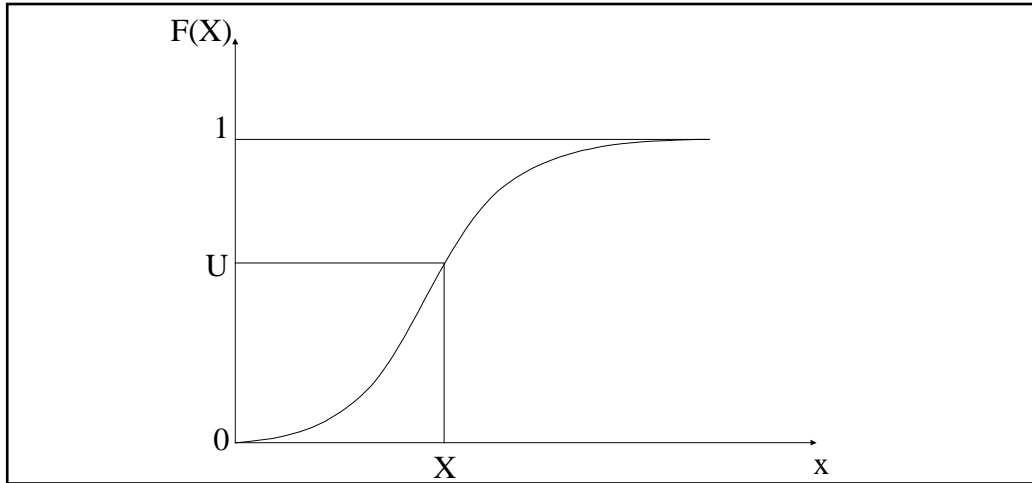


Figure II.5 : détermination d'une variable aléatoire

La fonction $P(x)$ est une densité de probabilité. Elle est intégrable analytiquement et elle converge vers la valeur 1 dans l'intervalle $[a,b]$. Donc on obtient :

$$\int_a^b P(x) dx = 1 \Rightarrow F(X) = U = \int_a^X P(x) dx \quad (\text{II.21})$$

En considérant un nombre aléatoire U à distribution uniforme sur l'intervalle $[0,1]$, la valeur est obtenue en effectuant $X=F^{-1}(U)$.

La période du générateur «Random» utilisée dans notre simulation est approximativement égale à $T = (16*((2^{31})-1))$ [18]. Ce générateur possède une période faible en comparaison des générateurs utilisés lors de simulation de trajectoires [55,56].

Cependant, nous avons vérifié à l'aide d'un programme que ce générateur Random ne possède pas de série se répétant. Cette période est en effet supérieure au nombre d'électrons utilisés lors de nos simulations (10^7 électrons). Dans notre simulation nous allons faire trois tirages aléatoires permettant de déterminer les angles de diffusion $\theta \in [0^\circ, 180^\circ]$ et $\varphi \in [0, 2\pi]$, et de calculer les distances élastique et inélastique des électrons.

II.1.3.2 Calcul du parcours des électrons dans la matière

On considère un faisceau d'électrons primaire E_p en incidence β_{in} par rapport à la normale à la surface du cristal. Chaque électron va faire l'objet d'un traitement individuel qui consiste à suivre l'évolution de son parcours jusqu'à ce qu'il subisse une interaction inélastique ou une réflexion vers l'extérieur du solide. Pour cela il faut considérer deux facteurs : la détermination de la position de l'électron vis-à-vis de la structure du solide et la génération des interactions liées aux distances élastique et inélastique.

Après chaque interaction on devra connaître:

- la nature de l'interaction ;
- en cas de processus élastique, la nouvelle direction prise par l'électron ;
- le parcours de l'électron avant qu'il subisse un autre choc.

a- Traitement de l'interaction et tirage aléatoire des distances élastique et inélastique

Le libre parcours moyen est défini comme la distance entre deux événements (élastique ou inélastique). La modélisation de l'interaction dans notre simulation MC1 est basée sur la comparaison des distances élastiques et inélastiques du parcours de l'électron. Au début, on génère deux distances l_e (distance élastique) et l_i (distance inélastique) automatiquement dès que l'électron incident atteint la surface de l'échantillon. Le but est de déterminer le type de l'interaction. Le libre parcours moyen élastique λ_e pour une énergie E_p a été défini par Bauer [15], est donné par :

$$\lambda_e = \frac{1}{\sigma_T N_A} \quad (\text{II.22})$$

avec σ_T : section différentielle totale de diffusion élastique \AA^2
 N_A : densité des atomes/ \AA^3 .

Sur la figure II.6 sont reportés les parcours moyens élastiques pour trois matériaux (Au, Ag, Si) en fonction de l'énergie des électrons. On remarque une augmentation du libre parcours moyen élastique avec l'énergie des électrons primaires quelque soit le matériau.

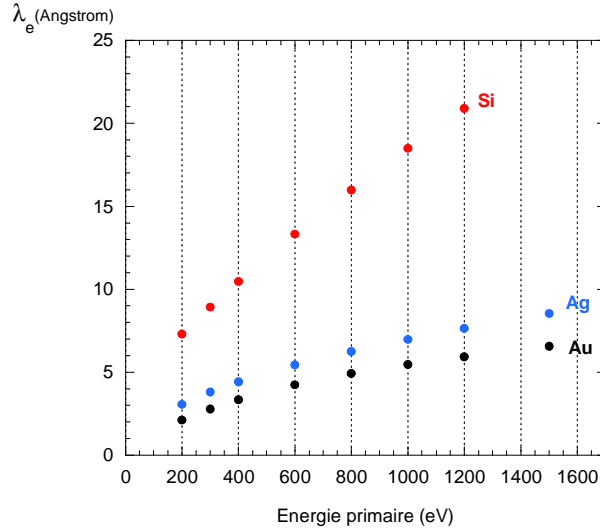


Figure II.6 : libre parcours moyen élastique λ_e des électrons dans la matière pour Au, Ag, et Si en fonction de l'énergie des électrons

La probabilité pour avoir le libre parcours élastique l_e entre deux collisions élastique suit une loi de Poisson :

$$f(l_e) = \frac{1}{\lambda_e} \exp\left(-\frac{l_e}{\lambda_e}\right) \quad (\text{II.23})$$

avec λ_e : le libre parcours moyen élastique pour une énergie E_p

l_e : la distance élastique c'est-à-dire la distance entre deux chocs élastiques.

La fonction de répartition est alors égale à:

$$F(l_e) = \int_0^{l_e} f(l_e) dl_e \quad (\text{II.24})$$

$$F(l_e) = \int_0^{l_e} \frac{1}{\lambda_e} \exp\left(\frac{-l_e}{\lambda_e}\right) dl_e \quad (\text{II.25})$$

Comme on l'a vu dans la partie (II.1.2.1), le programme génère un nombre aléatoire r répondant à une statistique uniforme sur un intervalle $[0,1]$ tel que :

$$r = F(l_e) \quad (\text{II.26})$$

$$r = 1 - \exp\left(\frac{-l_e}{\lambda_e}\right) \quad (\text{II.27})$$

D'où

$$l_e = -\lambda_e \ln(1 - r) \quad (\text{II.28})$$

La distance inélastique l_i entre deux collisions inélastiques obéit aussi à une loi de Poisson. De la même manière, elle est calculée en fonction du libre parcours moyen inélastique λ_i à une énergie primaire E_p . Il pourra s'écrire sous la forme :

$$l_i = -\lambda_i \ln(1 - r) \quad (\text{II.29})$$

La valeur des λ_i est déterminée soit à partir de la formule de Tanuma, Powell, et Penn (TTP-2M) [19], soit introduite manuellement dans le programme.

Le calcul des deux distances nous permet de déterminer la nature de l'interaction, par simple comparaison :

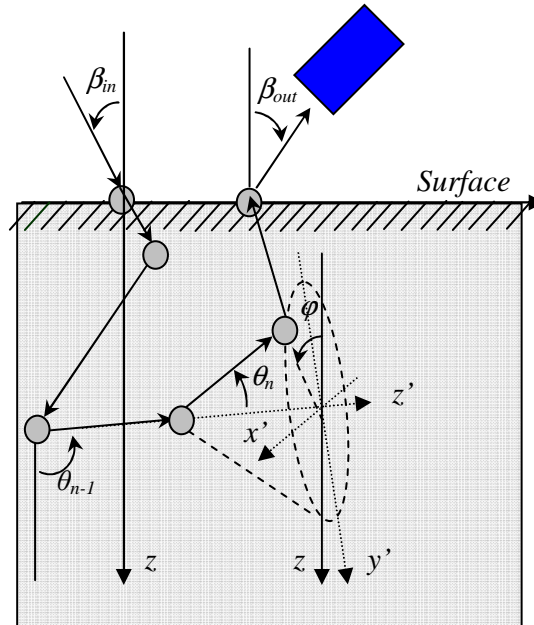
- si le parcours inélastique est inférieur au parcours élastique ($l_i < l_e$): l'interaction inélastique est la plus probable. Dans ce cas, le parcours de cet électron est arrêté ;
- si le parcours élastique est inférieur au parcours inélastique ($l_i > l_e$) : l'interaction est élastique. Les valeurs des angles de diffusion (θ, ϕ) sont alors calculées ainsi que la profondeur atteinte par l'électron dans le matériau.

b- Détermination des angles de diffusion θ et φ

La nouvelle direction de l'électron après un $n^{\text{ième}}$ choc élastique est définie par deux angles (θ_n, φ) (cf.fig II.7) :

- φ correspond à l'angle azimutal déterminé dans le plan perpendiculaire à la direction des électrons. Cet angle répond à une distribution statistique uniforme sur un intervalle $[0, 2\pi]$;
- θ_n correspond à l'angle de diffusion plan, c'est-à-dire l'angle entre la direction de l'électron incident et la direction diffusée.

La figure II.7 schématise plusieurs diffusions élastiques produites dans le matériau, lorsque le faisceau incident attaque la surface sous un angle β_{in} et le faisceau réfléchi ressort avec un angle β_{out} . La profondeur suivant l'axe z est considérée positive dans notre simulation MC1.



*Figure II.7 : schématisation de la diffusion élastique d'un électron dans le matériau.
Définition des angles de diffusion (θ et φ)*

À partir des sections efficaces différentielles de diffusion, on calcule la fonction de répartition $F(\theta)$. Ce calcul est basé sur une méthode d'intégration numérique en utilisant la méthode des trapèzes. Pour chaque $F(\theta)$, on calcule l'interpolation numérique de l'angle θ de diffusion.

On obtient ainsi les valeurs des angles de diffusion qui prennent des valeurs entre 0 et 180°. Le calcul de ces deux angles azimutal et de diffusion permet de prédire la direction que va prendre l'électron dans le matériau. Il faut recommencer le même processus autant que nécessaire jusqu'à ce que l'électron fasse une interaction inélastique ou soit éjecté du solide.

II.1.3.3 Modélisation de la structure de l'échantillon

La trajectoire d'un électron est simulée par une succession de lignes brisées qui correspondent aux différentes interactions élastiques. La figure II.8 représente l'allure de la trajectoire suivie par un électron à incidence normale, qui subit des interactions élastiques et une réflexion finale vers l'extérieur de l'échantillon.

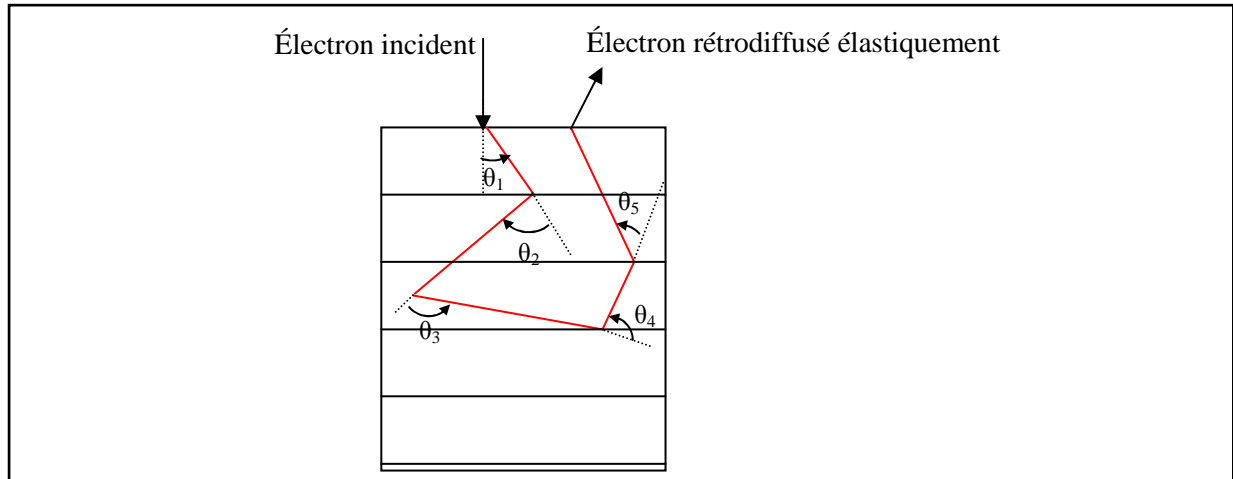


Figure II.8 : trajectoire élastique d'un électron

Pour modéliser correctement les processus d'interaction, il est important de tenir compte de la structure de l'échantillon. Au moment des tirages aléatoires la connaissance de la couche mise en jeu permet de bien choisir les libres parcours moyens et les sections efficaces différentielles qui sont la base de notre simulation MC1.

La composition du matériau doit être celle d'un des modèles prédéfinis suivants: AAAA, BABA, BBAA et A_xB_{1-x} (cf. fig II.9).

A partir de ces différents modèles, il est possible d'étudier des dépôts A sur B, ainsi que des semi-conducteurs du type III.V face (100) ou encore certains alliages du type A_xB_{1-x} .

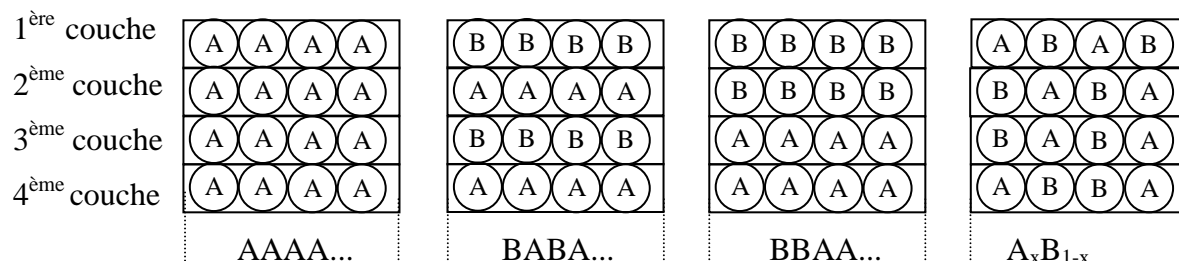


Figure II.9 : schématisation de différentes structures d'échantillons

II.1.3.4 Programmation

Au départ de la simulation, l'ordinateur calcule, à partir du tirage de deux nombres aléatoires, les distances élastiques et inélastiques. Cette opération correspond en fait à la simulation du premier événement de l'électron sur la surface. En les comparant, le programme détermine s'il y a eu une interaction élastique ou inélastique. Si l'impact est inélastique, l'électron est définitivement perdu. Sinon, un tirage des angles après l'interaction a lieu. Pour l'angle θ , c'est-à-dire l'angle par rapport à la normale à la surface, un nombre aléatoire est tiré en tenant compte de la fonction de répartition $F(\theta)$.

Ensuite, si la profondeur est positive l'électron peut subir une autre interaction élastique ou inélastique dans le matériau. Sinon l'électron ressort de la surface et est détecté ou pas par l'analyseur.

Le but de cette simulation MC1 est de calculer les coefficients de réflexion élastique. η_e correspond au pourcentage de tous les électrons réémis élastiquement par une surface, η_e^{RFA} correspond au pourcentage des électrons élastiques collectés par un spectromètre RFA et η_e^{HSA} pour un analyseur HSA. Ce coefficient est défini comme étant le nombre d'électrons réfléchis élastiquement N_{el} , divisé par le nombre total d'électrons primaires N ayant une incidence β_{in} et une énergie primaire E_p :

$$\eta_e(E_p, \beta_{in}) = \frac{N_{el}}{N} \quad (II.30)$$

a- Définition des programmes

Au début de ma thèse, j'ai travaillé sur un programme de MC déjà existant en langage C. Nous avons réfléchi à le faire évoluer tout en conservant des parties déjà mises en place. Nous avons recréé et repensé le programme pour qu'il puisse accueillir de nouveaux modules de simulation. Il a fallu réfléchir à l'ergonomie du programme pour d'autres évolutions futures. Nous avons donc choisi le support C++ qui permet de conserver les anciennes parties rédigées en C et d'avoir la possibilité d'en créer d'autres grâce à la structure orientée objet de ce langage.

A l'aide du langage C++, j'ai développé un programme appelé «*simulation1*» simple d'utilisation et performant en se servant des données d'autres programmes appelés «phaja4 » dont l'algorithme est écrit en langage Fortran. Ce programme phaja4 permet de calculer la probabilité de diffusion élastique et la section efficace totale de diffusion, il n'était pas inclus dans le programme principal. Il a donc fallu développer un code capable de lire le fichier noté «SYMBref.d » provenant de « phaja4 ». Ici, SYMB correspond à l'élément composant le matériau à étudier.

Le programme s'articule ensuite en différents sous programmes composés eux même de différents modules (cf. fig II.10).

Pour commencer, nous avons créé trois classes et chaque classe est composée de deux fichiers :

- la bibliothèque, servant à définir les paramètres d'entrée de chaque classe ;
- l'implémentation, correspondant à la véritable programmation et fait appel à la bibliothèque.

Les extensions de ces deux types de fichiers sont différentes : « .h » pour la bibliothèque et « .cpp » pour l'implémentation. Les trois classes sont les suivantes :

- la première de ces classes sert à décrire la composition du matériau c'est-à-dire l'élément (numéro atomique), le diamètre des atomes, la concentration atomique et la densité électronique. Le nom de cette classe est « element ». Elle comprend les deux fichiers « element.h » et « element.cpp » ;
- la deuxième classe aborde la définition de la structure de la surface plane ou à crêneaux, cette dernière sera décrite plus tard. Elle est divisée en deux fichiers « creneaux.h » et « creneaux.cpp » ;
- enfin, la dernière classe correspond aux paramètres du faisceau d'électrons (nombres, énergie primaire et l'angle d'incidence β_{in}) et contient les données de sortie telles que la distance élastique l_e . Elle est composée des fichiers « electron.h » et « final.cpp ».

Ensuite, le fichier principal sert seulement à rediriger les attentes de l'utilisateur sous forme de menu. Ce fichier se nomme « simulation1.cpp ».

Dans son ensemble, le programme est structuré pour permettre d'étudier différentes géométries de surface et différents types de matériaux. Comme le montre le schéma général, représenté ci-dessous.

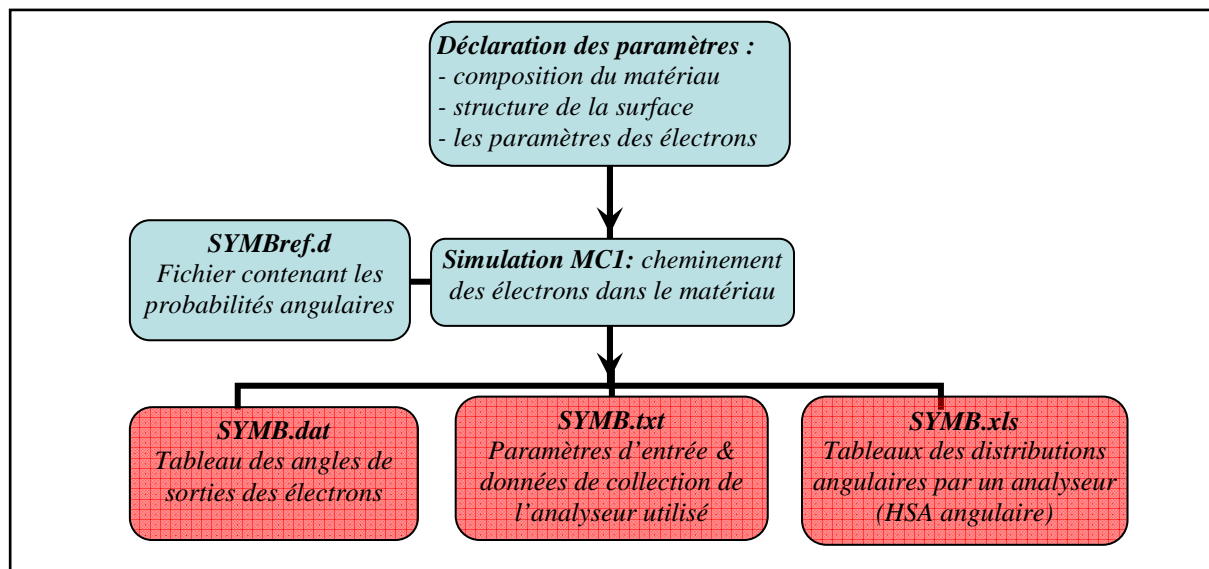


Figure II.10 : organigramme général du programme

A chaque fin de simulation, trois fichiers de données sont créés servant à l'étude 2D ou 3D de la spectroscopie EPES (SYMB.dat, SYMB.xls, SYMB.txt) (cf. fig II.10).

b- Exécution du programme de simulation MC1

Pour exécuter un tel programme, on va travailler sous environnement Unix en utilisant logiciel «Cygwin». Ce logiciel permet d'activer et d'exécuter la simulation Monte Carlo que l'on a mis au point. Pour l'exécuter il faut fournir des paramètres d'entrée (cf. fig II.11) la composition des couches de l'échantillon, la géométrie de surface, les éléments présents dans le matériau, l'énergie, l'angle d'incidence et le nombre d'électrons incidents ainsi que le parcours moyens inélastique λ_i . La figure II.11 représente une fenêtre Cygwin avec les paramètres à introduire :

```
Blanc@pret ~/cr
$ ./MC
Simulation Monte-Carlo sur la rétrodiffusion d'électrons sur une surface
Que voulez vous faire?
1. Couche simple :
2. Couche binaire :
3. Couche ternaire :
0. Quitter :
Votre choix?
1
Quelle type de surface?
1. Surface plane :
2. Surface en créniaux :
3. Surface avec des trous périodiques :
Votre choix?
1
Quel élément ?
Si
Energie primaire ?
10000
Angle d'incidence ?
0
Nombre d'électrons ?
10000000
Parcours inélastique ?
23.86
```

Figure II.11 : menu et paramètre d'entrée du programme

Grâce à la reconnaissance par chaîne de caractère, le programme effectue la simulation s'il possède les paramètres et les fichiers qui lui sont indispensables. Sinon, un message d'erreur s'affiche et le programme s'interrompt.

c- Repérage des coordonnées de l'électron :

La définition de la direction de l'électron après le $n^{\text{ième}}$ choc élastique, permet de savoir où l'électron se trouve dans le solide c'est-à-dire connaître la position de l'électron par rapport aux couches qui le composent. A partir des coordonnées de l'électron, il est alors possible de déterminer si l'électron est ressorti du matériau et de connaître sa profondeur atteinte.

Les électrons sont repérés dans une base de coordonnées sphériques. Au début de la simulation, la position de l'électron est définie par les conditions initiales $r=0$, l'électron aura pour coordonnées : $(r, \theta = \varphi = 0)$ et à la $n^{\text{ième}}$ collision élastique, les coordonnées seront $(r_n, \theta_n, \varphi_n)$. Nous pouvons définir la position de l'électron à la collision $(n^{\text{ième}} + 1)$ par :

$$\begin{aligned} x_{n+1} &= x_n + l_e \sin \theta_n \cos \varphi_n \\ y_{n+1} &= y_n + l_e \sin \theta_n \sin \varphi_n \\ z_{n+1} &= z_n + l_e \cos \theta_n \end{aligned} \tag{II.31}$$

Pour obtenir les nouveaux angles $(\theta_{n+1}, \varphi_{n+1})$, on calcule le cosinus et le sinus suivants :

$$\begin{aligned}\cos \theta_{n+1} &= \cos \theta_n \cos \theta - \sin \theta \cos \varphi \sin \theta_n \\ \sin \theta_{n+1} &= \sqrt{1 - \cos^2 \theta_{n+1}}\end{aligned}\tag{II.32}$$

La figure II.12 donne une représentation de la nouvelle direction de l'électron diffusé.

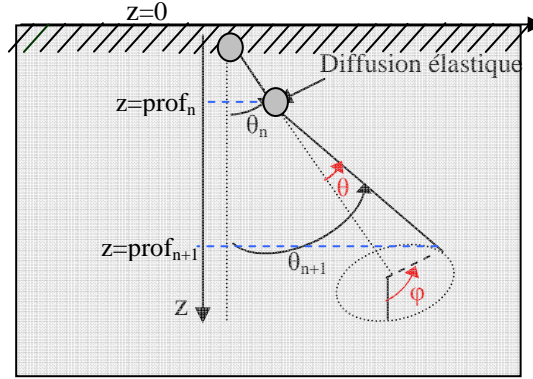


Figure II.12 : définition de la profondeur atteinte par l'électron

Ensuite, la profondeur atteinte est calculée à partir de:

$$z = \text{prof} = l_e \cos \theta_{n+1}\tag{II.33}$$

Si la profondeur est positive (cf. fig II.12), l'électron continue son parcours dans le matériau. Cette partie est répétée autant de fois, tant que l'électron n'est pas sorti de l'échantillon ou qu'il soit perdu par choc inélastique. La profondeur positive est prise dans le sens de l'axe z.

d- Hypothèse de détection

Lorsque l'électron ressort de la surface, ses angles de sortie $(\theta_{\text{out}}, \varphi_{\text{out}})$ sont calculés. Tous les angles de sortie θ_{out} sont repérés par rapport à la normale sortante de la surface du matériau et tous les angles φ_{out} sont repérés par rapport au plan d'incidence des électrons (cf. fig II.13).

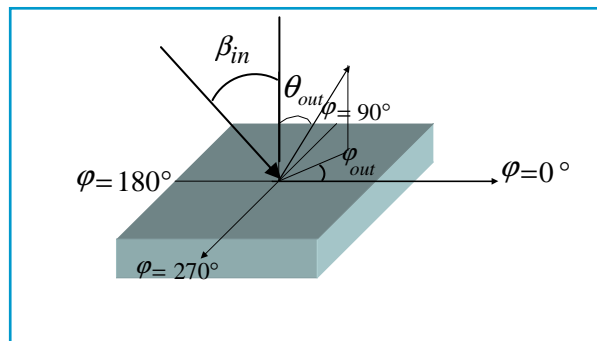


Figure II.13 : repère et définition des angles de sortie $(\theta_{\text{out}}$ et $\varphi_{\text{out}})$

La détection des électrons réfléchis élastiquement peut être réalisée expérimentalement à l'aide de différents analyseurs ayant des angles de détection propres. Il est nécessaire alors de définir l'angle solide de collection de l'analyseur utilisé. Pour les différents analyseurs que j'ai utilisé au cours de ma thèse, les caractéristiques angulaires sont les suivantes:

- RFA: Analyseur à champ retardateur. Le canon à électrons est situé au centre de l'analyseur. Les électrons incidents ont une direction normale à la surface à analyser ($\beta_{in}=0^\circ$). Des électrons rétrodiffusés élastiquement sont collectés dans l'ouverture angulaire allant de -55° à 55° de part et d'autre de l'axe du canon à électron sur 360° . Le canon empêche une collecte d'électrons entre -2° et $+2^\circ$ environ ;

- HSA : analyseur hémisphérique. Ici l'angle d'incidence des électrons β_{in} peut être choisi entre 0° et 90° par rapport à la normale à la surface. L'analyseur H.S.A dans le bâti 3 possède un angle de collection de $\pm 8^\circ$.

Comme décrit dans la première partie, le détecteur H.S.A a une ouverture de collection qui ne couvre qu'une partie réduite de l'espace. Pour comptabiliser les électrons rétrodiffusés élastiquement par cet analyseur HSA, on utilise un produit scalaire entre le vecteur du centre de l'analyseur \vec{v} et celui de la direction de l'électron \vec{e} (cf. fig II.14). Les vecteurs sont unitaires, le vecteur du centre de l'analyseur est situé dans un cône de collection d'angle au sommet de 16° .

On définit un plan $\varphi=0$ déterminé à l'aide de la position du centre de l'analyseur et la direction des électrons incidents (cf. fig II.14).

Les coordonnées de la fente circulaire de l'analyseur H.S.A. sont :

$$\begin{aligned} x_v &= \sin \alpha \\ y_v &= 0 \\ z_v &= \cos \alpha \end{aligned} \tag{II.34}$$

Connaissant les angles de sortie de l'électron réfléchi θ_{out} et φ_{out} , on peut en déduire l'angle entre les deux vecteurs (\vec{v} et \vec{e}).

Pour trouver le vecteur de direction de l'électron, il faut transcrire les angles de sortie en coordonnées cartésiennes

$$\begin{aligned} x_e &= \sin \theta_{out} \cos \varphi_{out} \\ y_e &= \sin \theta_{out} \sin \varphi_{out} \\ z_e &= \cos \theta_{out} \\ \vec{e} \cdot \vec{v} &= \underbrace{\|\vec{e}\| \|\vec{v}\|}_{1} \cos \varepsilon = \cos \varepsilon \end{aligned} \tag{II.35}$$

$$\begin{aligned} \vec{e} \cdot \vec{v} &= x_e \cdot x_v + y_e \cdot y_v + z_e \cdot z_v \\ \varepsilon &= \arccos(x_e \cdot x_v + y_e \cdot y_v + z_e \cdot z_v) \end{aligned} \tag{II.36}$$

ε sera donc l'angle entre le centre de l'analyseur et la direction de sortie de l'électron (cf.fig 2.14). Pour notre HSA, ε doit être compris entre -8° et $+8^\circ$.

Pour valider cette approche, une comparaison entre notre simulation MC1 et des résultats expérimentaux sera détaillée par la suite.

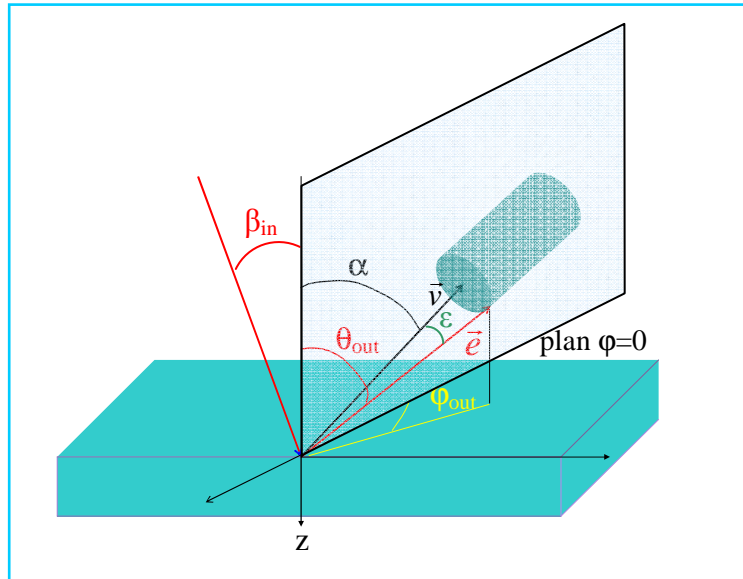


Figure II.14 : modélisation d'un H.S.A

L'analyseur HSA défini dans notre programme MC1 peut effectuer une rotation dans le plan $\varphi = 0$ (HSA tournant). Il est donc possible d'obtenir la distribution angulaire des électrons réfléchis élastiquement (AREPES) en changeant la position de l'analyseur (cf. fig II.15). La figure II.16 présente l'organigramme qui décrit le déroulement de la simulation MC1 de la distribution angulaire des électrons réfléchis élastiquement.

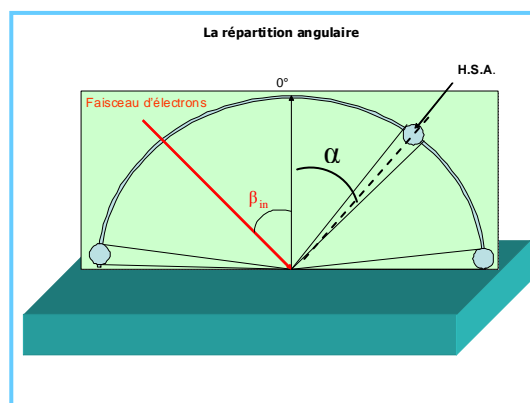


Figure II.15 : modélisation d'un H.S.A tournant

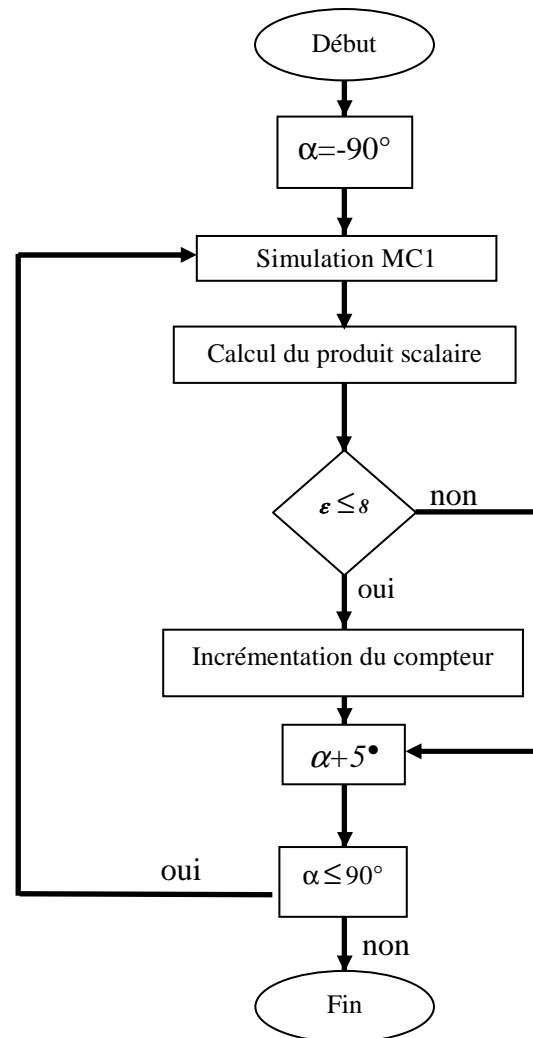


Figure II.16 : déroulement du programme d'un H.S.A tournant

e- Schéma général du programme de la simulation MC1

L'organigramme suivant reprend le déroulement de la simulation MC1.

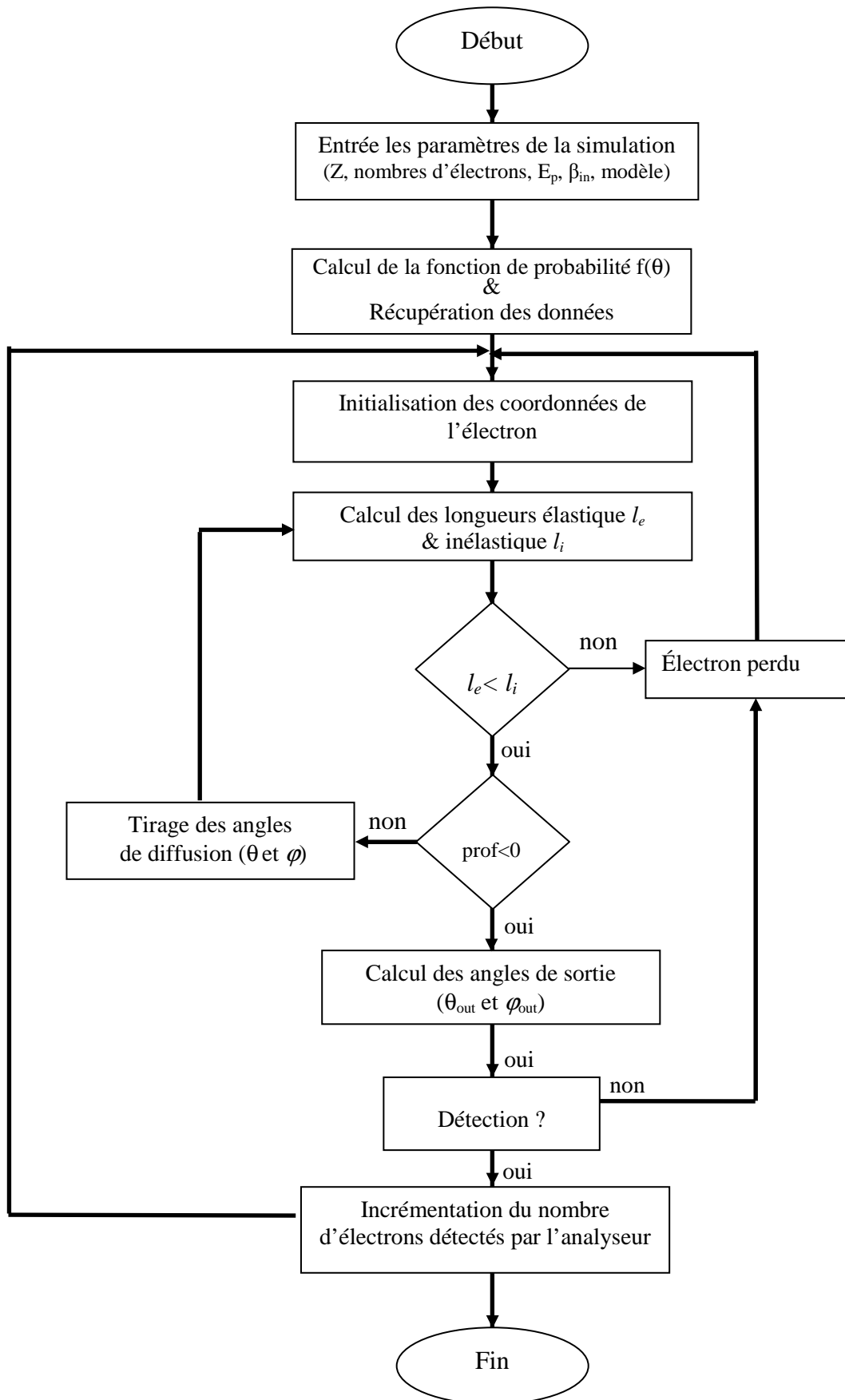


Figure II.17 : organigramme décrivant le déroulement du programme de MC1

II.2 Résultats obtenus par la simulation MC1

Dans cette partie nous présentons les résultats obtenus à l'aide de la simulation MC1 pour des substrats plans (Si, Cu, Ag et Au) de différents nombres atomiques ($14 \leq Z \leq 79$). Nous allons montrer les dépendances énergétiques et angulaires de ce coefficient élastique η_e .

II.2.1 Influence de l'énergie primaire des électrons incidents sur le η_e

La figure II.18 (a) représente des variations de η_e total en fonction de l'énergie primaire des électrons à incidence normale ($\beta_{in}=0$). La figure II.18 (b) présente aussi les résultats du rendement (η_e) recueillis avec une ouverture angulaire de 55° (ouverture RFA), noté η_e^{RFA} .

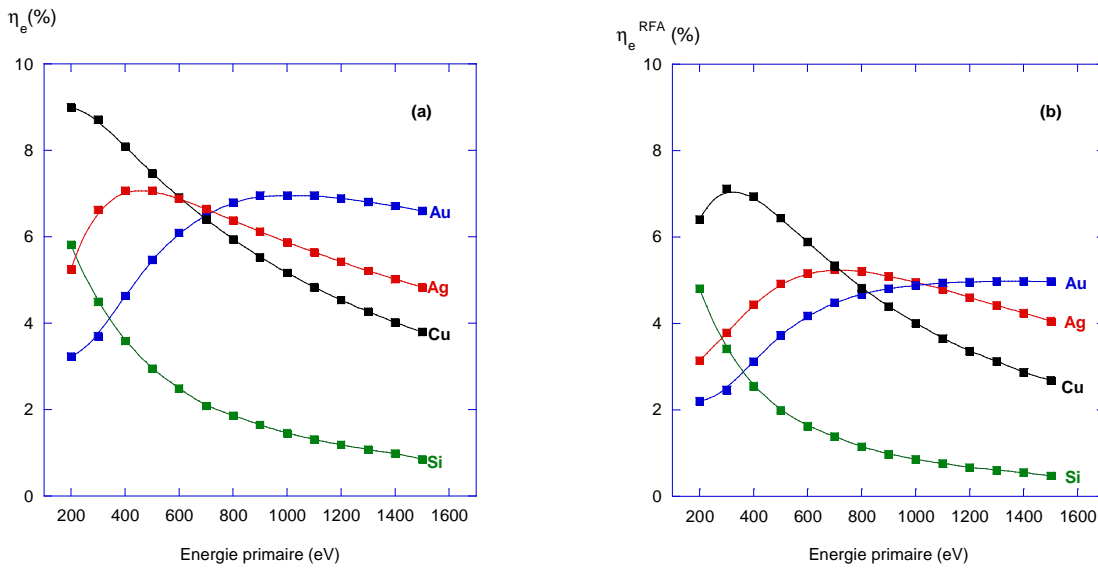


Figure II.18 : dépendance en énergie du coefficient de réflexion élastique des électrons primaires pour différents matériaux ($14 \leq Z \leq 79$)
(a) η_e et (b) η_e^{RFA}

Pour toute énergie, on remarque que le nombre d'électrons réfléchis élastiquement est de quelques pourcents, et qu'il varie en fonction du matériau.

Dans cette gamme d'énergie des électrons primaires ($200 \text{ eV} < E_p < 1500 \text{ eV}$), on remarque aussi que, les valeurs de η_e diminuent en fonction de l'énergie primaire pour des éléments de faible numéro atomique, tandis que pour l'or qui a un numéro atomique plus grand, les valeurs de rendement élastique augmentent avec l'énergie primaire des électrons. On observe une répartition différente des maximums pour chaque élément.

Pour l'argent, le rendement élastique augmente rapidement avec l'énergie dans un premiers temps et à partir de 600 eV diminue avec l'énergie. Tandis que pour l'or, ce maximum se déplace vers des énergies grandes.

Ce coefficient est donc très sensible au numéro atomique du substrat analysé et à l'énergie primaire des électrons incidents.

II.2.2 La dépendance angulaire du coefficient de réflexion élastique

II.2.2.1 Distribution angulaire 2D

Dans cette partie nous présentons des comparaisons entre les résultats obtenus par notre simulation MC1 de surfaces planes et d'autres modèles de simulation MC de la littérature, on précise en même temps la dépendance angulaire du η_e .

Une première comparaison a été réalisée entre les valeurs obtenues par notre simulation et celles de A. Jablonski [4] sur du silicium à 200 eV et 500 eV à deux angles d'incidence différents : 0° et 40° . Le modèle de A. Jablonski est différent du notre : un électron parcourt une distance totale L_j au cours de la $j^{\text{ème}}$ trajectoire sans excitation de volume. Mais sa contribution au courant entrant dans un analyseur est pondérée par le facteur :

$$\exp\left(\frac{-L_j}{\lambda_i}\right).$$

Cela rend compte de la probabilité de ne pas avoir des pertes d'énergie dans le volume du matériau. Les effets de surface ne sont pas pris en compte, et le coefficient de réflexion élastique est alors calculé à partir de la formule suivante :

$$\eta_e = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \exp\left(\frac{-L_j}{\lambda_i}\right) \text{ avec } n : \text{ le nombre total de trajectoires (n=10}^7\text{)}.$$

Les deux angles de diffusion (θ et φ) entre deux chocs élastiques successifs sont déterminés de la même manière que la notre.

Le potentiel utilisé est soit le potentiel de Thomas Fermi Dirac, soit le potentiel Hartree Fock Slater.

La figure II.19 représente une comparaison entre les résultats obtenus par A. Jablonski [10,20] et les résultats de notre simulation MC1. Nous constatons que les coefficients de réflexion élastique sont en bon accord.

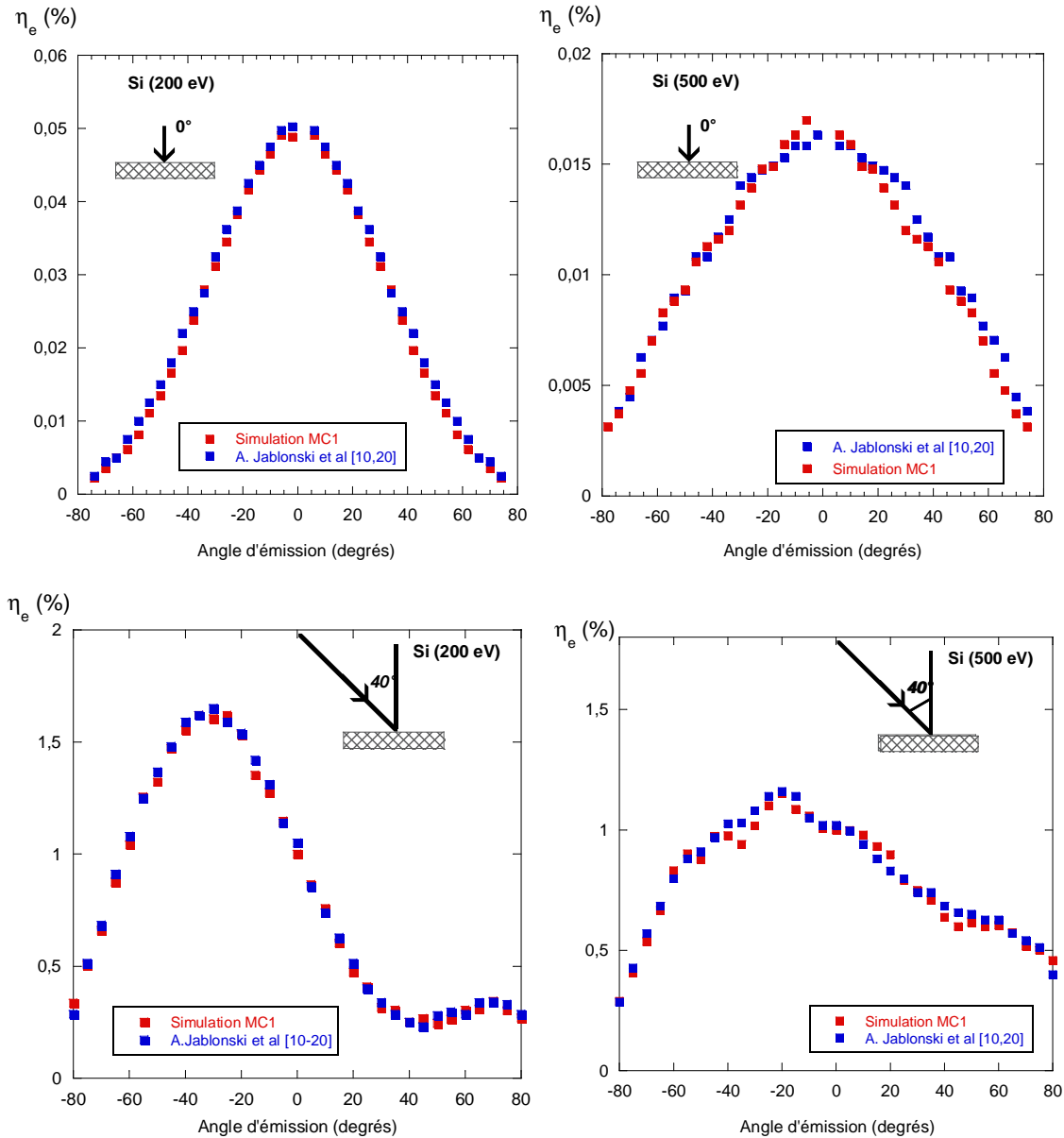


Figure II.19 : comparaison entre les résultats du η_e obtenus avec notre simulation Monte Carlo et ceux publiés par A. Jablonski et al [10,20] sur du silicium à 200 eV et 500 eV pour deux angles d'incidence différents : $\beta_{in}=0^\circ$ et $\beta_{in}=40^\circ$

Une deuxième comparaison a été réalisée entre les valeurs obtenues par notre simulation MC1 et celles obtenues par A. Dubus et al [7] pour trois matériaux différents : Cu, Ag et Au à incidence normale à une énergie primaire de 500 eV. Ces auteurs se sont basés sur le modèle d'une seule collision élastique, en prenant en compte que les électrons ayant subi une seule rétrodiffusion élastique.

La figure II.20 représente les variations η_e en fonction des angles d'émission des électrons. Comme nous pouvons le voir, le coefficient élastique dépend des angles d'émission des électrons rétrodiffusés élastiquement et donc sera très influencé par les angles de collection de l'analyseur utilisé. Les valeurs de η_e obtenues avec notre programme sont en bon accord avec

les résultats de la simulation MC obtenus par A. Dubus. On remarque, une faible diminution des maxima des η_e publiés par rapport à nos résultats. Ceci est dû au modèle utilisé par les auteurs.

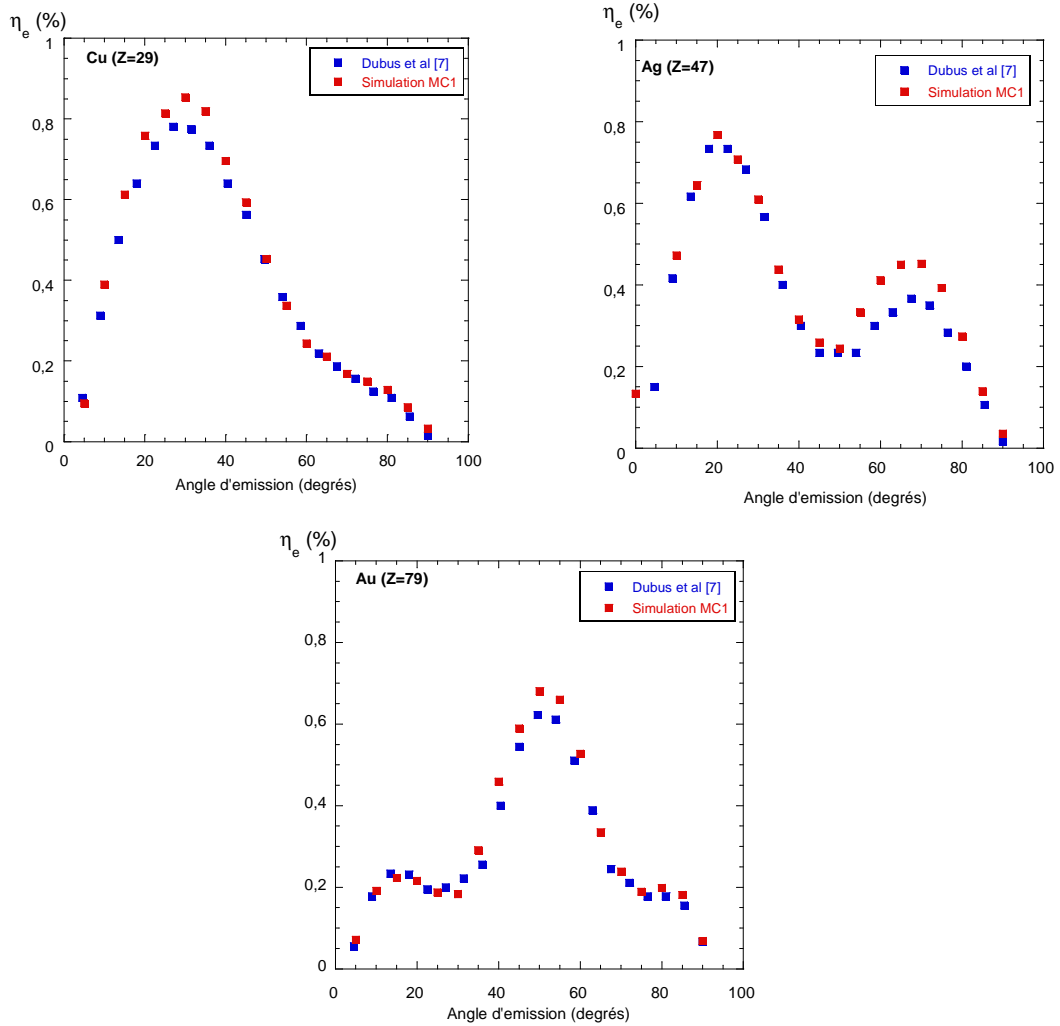


Figure II.20: évolution du coefficient de réflexion élastique en fonction des angles d'émission. Comparaison de nos résultats avec ceux publiés par A. Dubus et al [7] pour des substrats de cuivre, d'argent et d'or à 500 eV à incidence normale

Une troisième comparaison a été réalisée entre les valeurs obtenues par notre simulation MC1 et celles obtenues par la simulation MC de Jablonski ainsi que les résultats expérimentaux de L. Kover [21]. Le but est de valider notre approche de détection pour un analyseur HSA décrite dans le paragraphe II.2.2.

La figure II.21 présente les résultats expérimentaux obtenus sur des alliages AuPd en se servant de substrats standards (Au et Ag.). Les électrons réfléchis élastiquement sont détectés avec un angle d'acceptance de $\pm 4^\circ$ et un angle d'incidence des électrons primaires de 50° , pour des énergies de 500, 1000, 2000 eV (ramenés aux substrats standard Au et Ag). L'analyseur HSA est placé à la normale de l'échantillon ($\beta_{in}=0^\circ$). Ces résultats expérimentaux

sont comparés avec les résultats théoriques issus de la simulation MC1 et la simulation MC de Jablonski [21]. Nous remarquons que les rapports sont en bon accord.

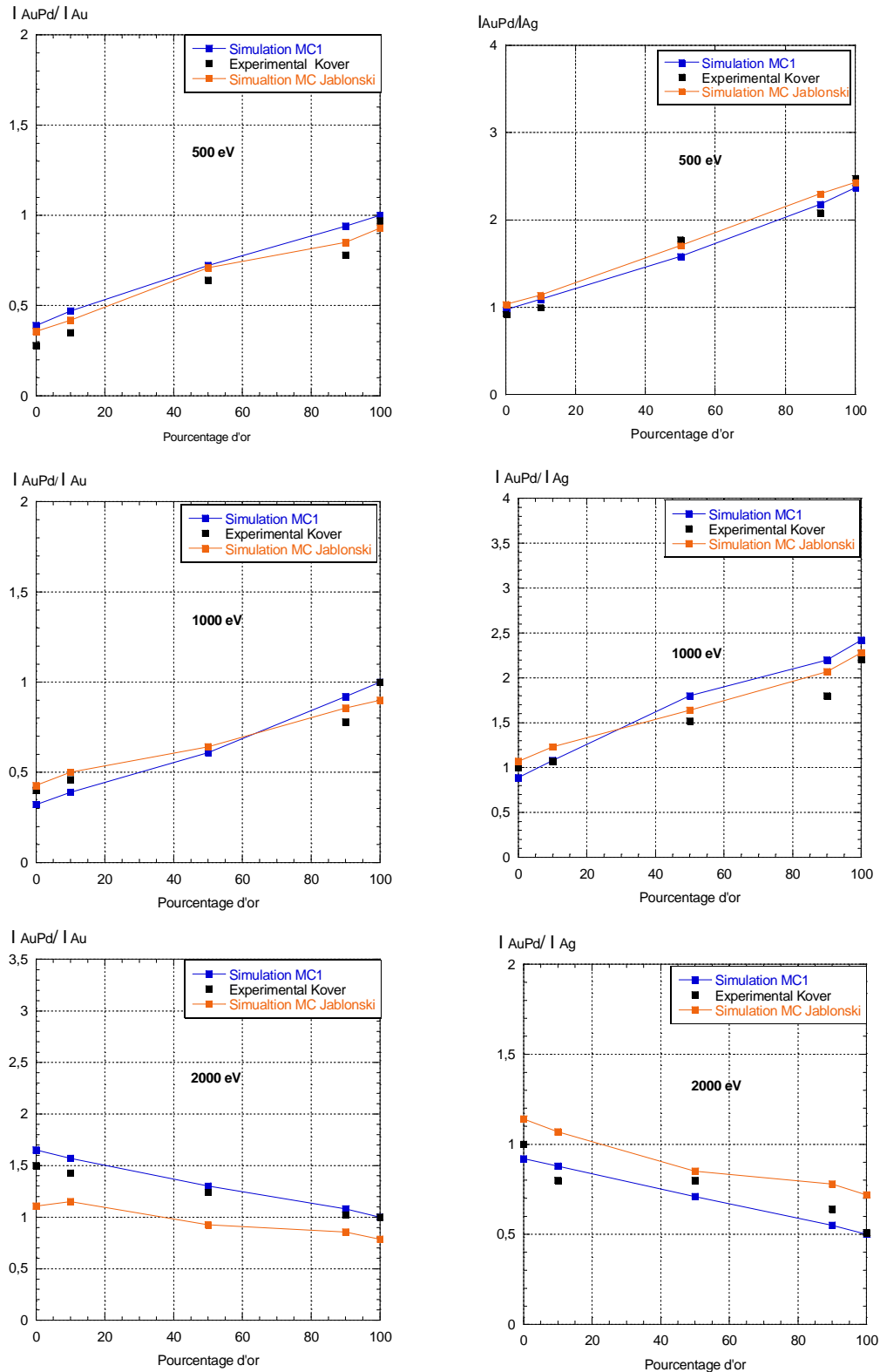


Figure II.21 : évolutions des η_e en fonction du pourcentage d'or pour un alliage AuPd. Comparaison des résultats obtenus entre notre simulation MC1 celle de A. Jablonski et les résultats expérimentaux de L. Kover [21] à 500eV, 1000eV et 2000eV

II.2.2.2 Distribution angulaire 3D

En 1999, notre équipe en collaboration avec B. Peuchot [22] a mis au point un programme en langage Fortran permettant de visualiser le flux élastique en trois dimensions. Cette représentation graphique est un atout pour l'interprétation des résultats expérimentaux. Ce programme permet de mieux appréhender les différentes configurations expérimentales utilisées lors de l'enregistrement du coefficient de réflexion élastique. Ceci nous permet de déterminer par exemple les angles d'émission pour lesquels le coefficient de réflexion élastique est maximum.

Les figures (II.22) et (II.23) représentent le flux des électrons réfléchis élastiquement d'une surface d'aluminium et d'indium. Ces flux sont obtenus pour différents angles d'incidence (β_{in}) de 0° , 30° , 45° , 60° et 70° et pour une énergie donnée (Al : $E_p=250$ eV et In : $E_p=500$ eV). On remarque que, pour des angles d'incidence allant de $[0^\circ$ à $60^\circ]$, le maximum des électrons élastiques sont réfléchis dans le même plan que le faisceau incident. A partir d'un angle d'incidence de 60° pour l'aluminium, on remarque que ce maximum est vers « l'avant ».

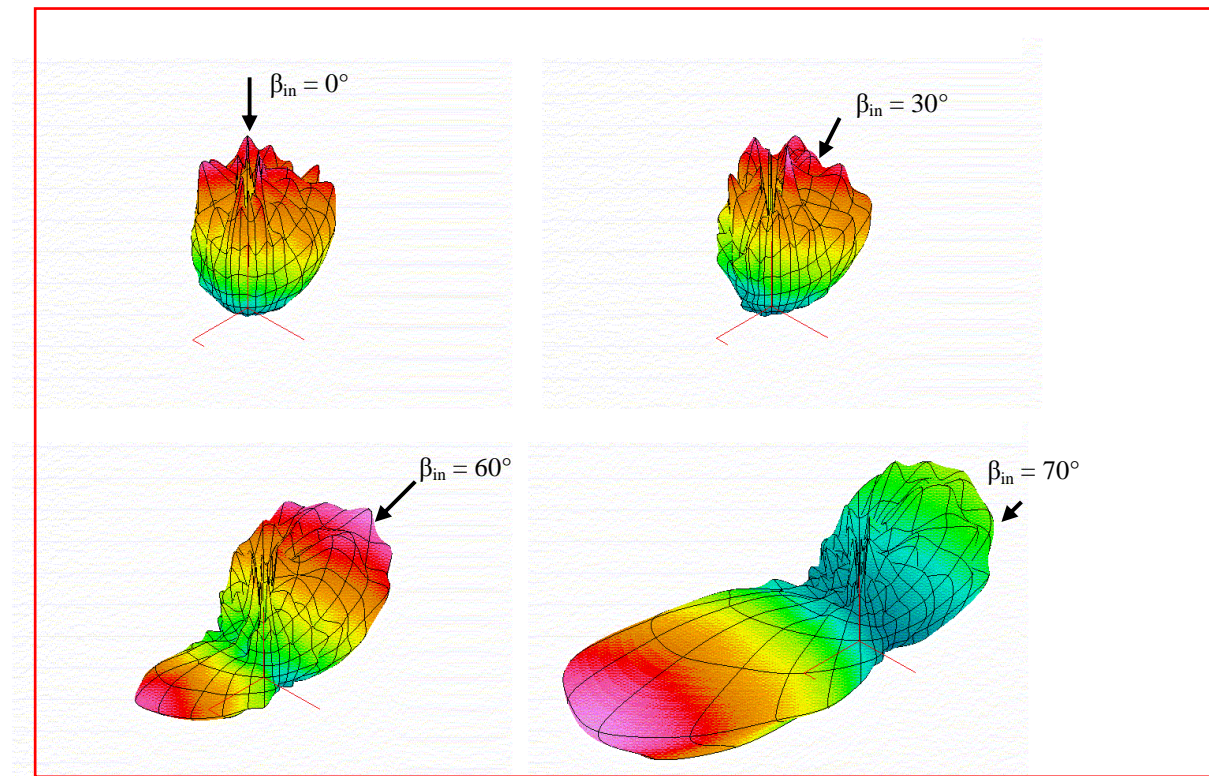


Figure II.22: représentation 3D du nombre d'électrons réfléchis élastiquement sur une surface d'aluminium pour des angles d'incidence de 20° , 30° , 60° et 70° ($E_p=250$ eV)

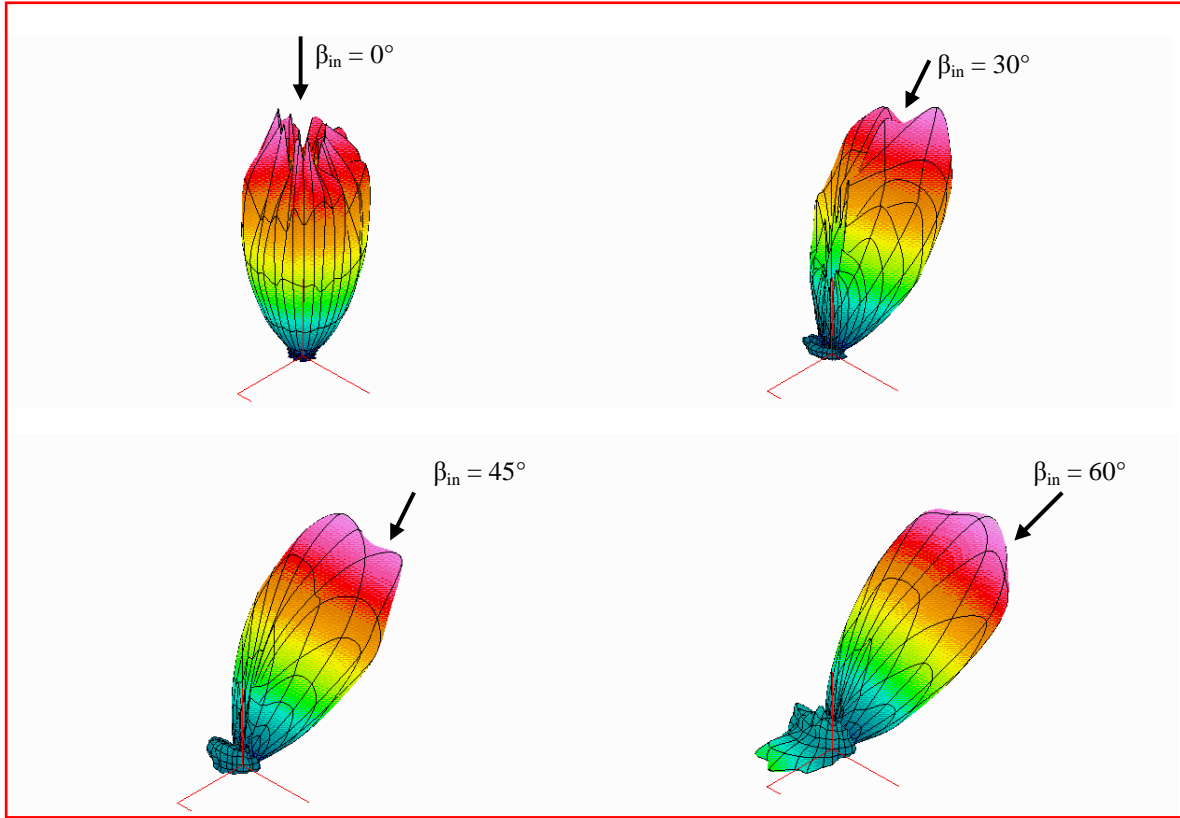


Figure II.23 : représentation 3D du nombre d'électrons réfléchis élastiquement sur une surface d'indium pour des angles d'incidence de 0° , 30° , 45° et 60° ($E_p=500$ eV)

II.2.3 Libre parcours moyen inélastique IMFP λ_i (Inelastic Electron Mean Free Path)

La spectroscopie EPES a été très largement utilisée ces dernières années pour déterminer le libre parcours moyen inélastique (IMFP, λ_i) [5,23-26].

Le libre parcours moyen élastique est défini comme étant la distance moyenne parcourue par l'électron entre deux chocs inélastiques [27].

Généralement, il y a deux types de méthodes pour déterminer l'IMFP: la première méthode est basée sur les valeurs optiques expérimentales [28] et la deuxième méthode est basée sur les spectroscopies électroniques, on retrouve les mesures de la probabilité de rétrodiffusion élastique dans les solides [29-32] et les mesures des photoélectrons XPS [33].

La figure II.24 représente la courbe des λ_i établie par Seah et Dench [33] à partir de données expérimentales.

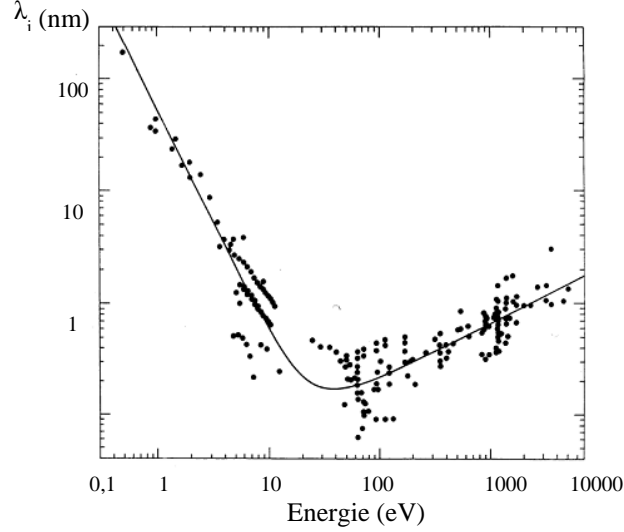


Figure II.24 : le libre parcours moyen des électrons dans la matière en fonction de leurs énergies [33]

Parmi ces modèles de calcul de λ_i , Ashley et al [34,35] ont calculé le parcours moyen inélastique pour de nombreux éléments, en utilisant la fonction diélectrique de Linhard. Penn [36] a proposé un algorithme permettant de calculer λ_i en s'appuyant sur les valeurs optiques expérimentales. Entre les années 1988-1997, Tanuma, Powell et Penn [37-43,19] ont publié le parcours moyen inélastique (IMFP) pour 56 matériaux de 200 à 2000 eV, pour des éléments purs et composés, en appliquant l'algorithme de Penn. Leur modèle a été publié en 1993 [42] sous la forme de l'équation suivante :

$$\lambda_i = \frac{E}{\left[E_p^2 \left(\beta \ln(\gamma E) - \frac{C}{E} + \frac{D}{E^2} \right) \right]} \quad (\text{II.37})$$

où E_p , β , γ , C et D sont des constantes dépendantes de :

N_v : le nombre d'électrons de valence par atome ou molécule ;

ρ : la densité volumique (g/cm^3);

E_g : le gap du matériau (eV) ;

M : le poids atomique ou moléculaire (g).

avec

$$E_p = 28.8 \left(\frac{\rho N_v}{M} \right)^{1/2}$$

$$\beta = -0.10 + 0.944(E_p^2 + E_g^2)^{-1/2} + 0.069\rho^{0.1}$$

$$C = 1.97 - 0.91 \frac{N_v \rho}{M}$$

$$D = 53.4 - 20.8 \frac{N_v \rho}{M} \quad \gamma = 0.191\rho^{-0.5}$$

Cette formule est la plus largement utilisée et elle est peut s'appliquer à de nombreux matériaux pour des énergies comprises dans une gamme de 200-2000 eV.

La figure II.25 représente les valeurs de l'IMFP obtenues par la formule (II.37) pour quatre éléments (Au, Ag, Cu et Si) dans une gamme d'énergies allant de 200 eV à 1500 eV. La formule IMFP-TPP2M fait intervenir le nombre d'électrons de valence, la densité volumique, le poids atomique ou moléculaire et le gap du matériau. On remarque que le parcours moyen inélastique augmente avec l'énergie des électrons et le parcours moyen inélastique des éléments de faible numéro atomique est plus grand que celui des éléments qui ont un numéro atomique supérieur.

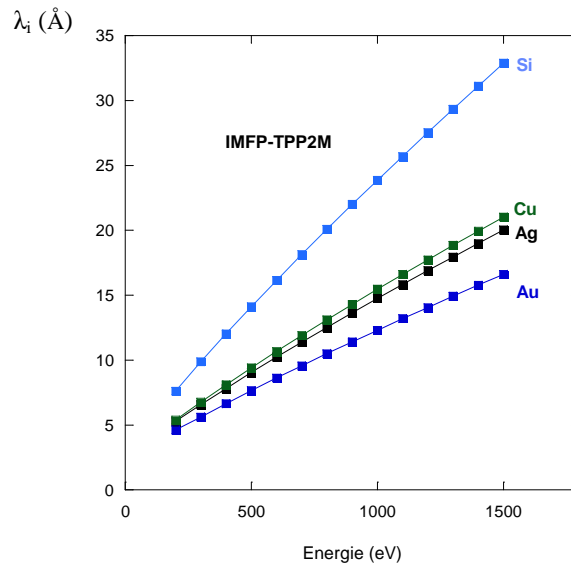


Figure II.25 : le libre parcours moyen des électrons dans la matière pour Au, Ag, Cu et Si en fonction de leurs énergies TPP2M [19]

La figure II.26 représente l'évolution du coefficient de réflexion élastique en fonction du libre parcours moyen inélastique obtenu à l'aide de la simulation MC1.

Après fittage linéaire de ces résultats, nous remarquons que le coefficient de réflexion élastique dépend linéairement du libre parcours moyen inélastique dans la gamme d'énergie des électrons étudiés.

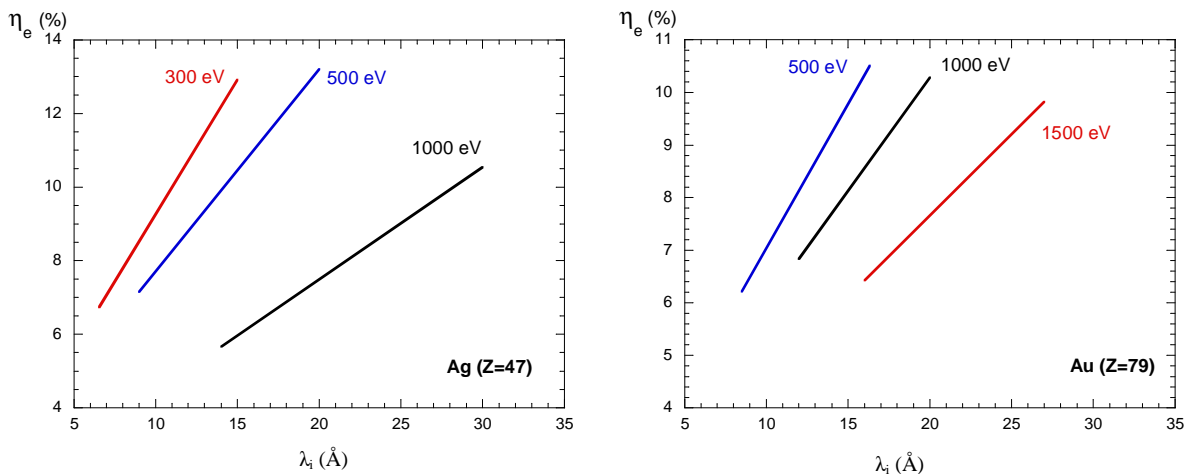


Figure II.26 : dépendance du coefficient de réflexion élastique en fonction du libre parcours moyen inélastique pour un échantillon d'argent (à gauche) et d'or (à droite)

II.2.4 Profondeur d'analyse

La distribution des électrons réfléchis élastiquement en fonction de la profondeur atteinte est une information importante. A l'aide du suivi des coordonnées des électrons, le programme permet de savoir jusqu'où l'électron réémis a pénétré dans le matériau avant d'être collecté par l'analyseur. Il est donc possible de connaître pour toutes les énergies primaires considérées, le pourcentage d'électrons ayant atteint chaque couche du matériau. Avec les figures II.27 on observe, que 94% des électrons réfléchis élastiquement proviennent des 2 premières couches atomiques quelque soit le matériau analysé pour une énergie primaire de 200 eV. Pour une énergie plus importantes $E_p=1000$ eV il y a pénétration plus grande des électrons. Pour les trois premières monocouches atteintes seulement, le pourcentage des électrons réfléchis élastiquement est compris entre 70 et 85%.

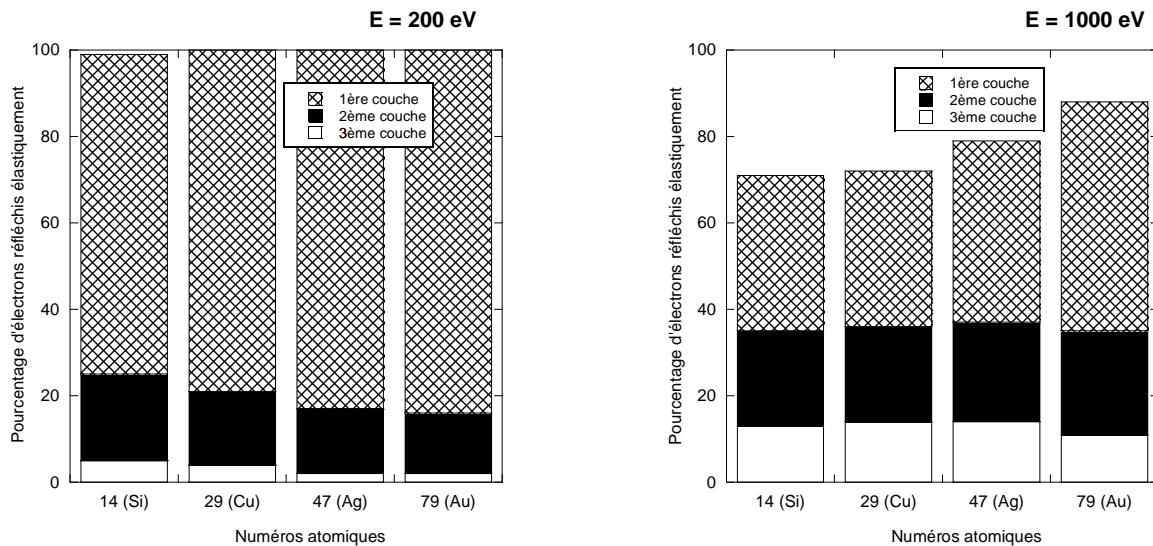


Figure II.27: pourcentage des électrons réfléchis élastiquement pour différents matériaux en fonction du nombre de couches atteintes pour deux énergies différentes 200 et 1000 eV

Une autre représentation des couches atteintes est donnée sur la figure II.28 et cela pour deux substrats différents Au et Ag. On peut affirmer qu'à basse énergie (200 eV), les électrons réfléchis élastiquement proviennent essentiellement des deux premières couches atomiques. Mais à haute énergie (1000 eV) on constate bien qu'ils retournent aussi de couches atomiques plus profondes (3^{ème} – 4^{ème} couche atomique).

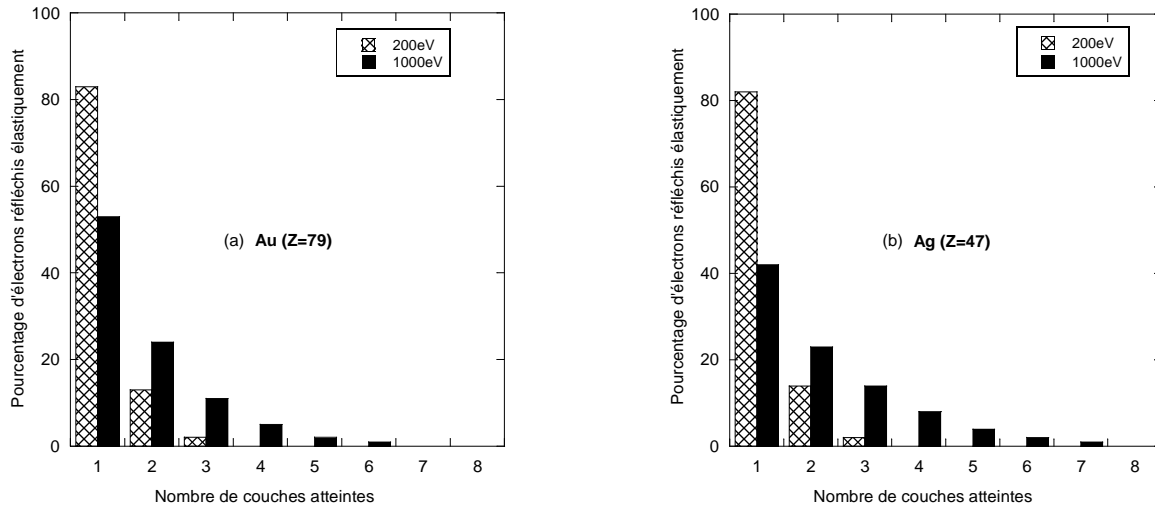


Figure II.28 : nombre de couches atteintes par les électrons élastiques pour un substrat d'argent (a) et pour un substrat d'or (b) à deux énergies primaires 200 et 1000 eV

La couche la plus profonde atteinte par les électrons est un paramètre important et un point original de notre simulation MC1. En effet, en faisant varier l'énergie primaire des électrons, il est alors possible d'avoir des informations sur la composition de la surface. Ceci confirme que l'EPES est une méthode très sensible. La spectroscopie associée sera par la suite appelée MM-EPES (Multi-Mode Elastic Peak Electron Spectroscopy) [8].

II.3 Applications de la simulation MC1

II.3.1 Détermination de la transmission de l'analyseur hémisphérique

La détermination de la transmission d'un spectromètre est une des applications de la simulation MC1, cela peut se faire à partir des résultats obtenus informatiquement, combinés aux résultats expérimentaux.

La transmission d'un analyseur d'électrons est un paramètre fondamental. Elle correspond au rapport entre le signal électronique à l'entrée de l'analyseur et le signal à la sortie de celui-ci. Elle dépend du type de l'analyseur, de sa configuration, de son mode de fonctionnement ainsi que de l'énergie cinétique des électrons analysés.

Plusieurs auteurs ont proposé des méthodes pour la détermination de cette fonction. Schmid [44], Gruzza et Bideux [45] ont calculé la transmission du spectromètre à champ retardateur RFA. Ces auteurs se sont basés sur l'utilisation du faisceau primaire d'électrons émis par le canon à électrons. Le signal obtenu par l'analyseur rend bien compte de la transmission de l'analyseur. Par ailleurs, Bas et al [46] ont calculé la transmission d'un spectromètre CMA et Hashes et al [47] celle d'un hémisphérique. D'autres méthodes ont été publiées pour calculer la transmission d'un analyseur HSA [48,49], en utilisant la

spectroscopie des photoélectrons. Gruzza et al [50] ont calculé la transmission d'un spectromètre HSA en utilisant un échantillon de graphite. Suivant leurs idées, nous avons pu déterminer la courbe de transmission de notre analyseur HSA EA125. Nous présentons un ensemble de résultats expérimentaux réalisés avec un échantillon de graphite, pour diverses valeurs de l'énergie primaire entre 200 eV et 1800 eV. Le substrat de graphite a été utilisé pour sa faible contamination. Les intensités primaires correspondantes sont mesurées à l'aide d'une cage de Faraday. Dans un premier temps, nous avons réalisé un léger nettoyage ionique in-situ par bombardement Ar^+ de la surface du substrat.

Nous avons décrit précédemment dans le chapitre 1, que l'analyseur HSA (bâti 3) possède une optique d'entrée et de sortie qui permet de sélectionner l'ouverture angulaire de l'analyseur. Nous avons choisi deux positions l'ouverture $\pm \epsilon$ de l'analyseur HSA à $\pm 1^\circ$ [*Low Magnitude mode (LM)*] et $\pm 8^\circ$ [*High Magnitude mode (HM)*].

L'angle d'incidence des électrons primaires est de l'ordre $\beta_{\text{in}}=27^\circ$, ce qui permet de placer l'angle de collection de l'analyseur à 63° . Dans cette configuration, on a 90° entre le canon à électrons et l'entrée de l'appareil.

Dans la gamme d'énergie 200-1800 eV, nous avons enregistré les intensités des pics élastiques d'un échantillon de graphite. Ces intensités sont normalisées arbitrairement à une énergie de 400 eV pour les deux modes (HM et LM). La figure II.29 présente les résultats expérimentaux obtenus en mesurant les hauteurs des pics élastiques ramenées au courant primaire.

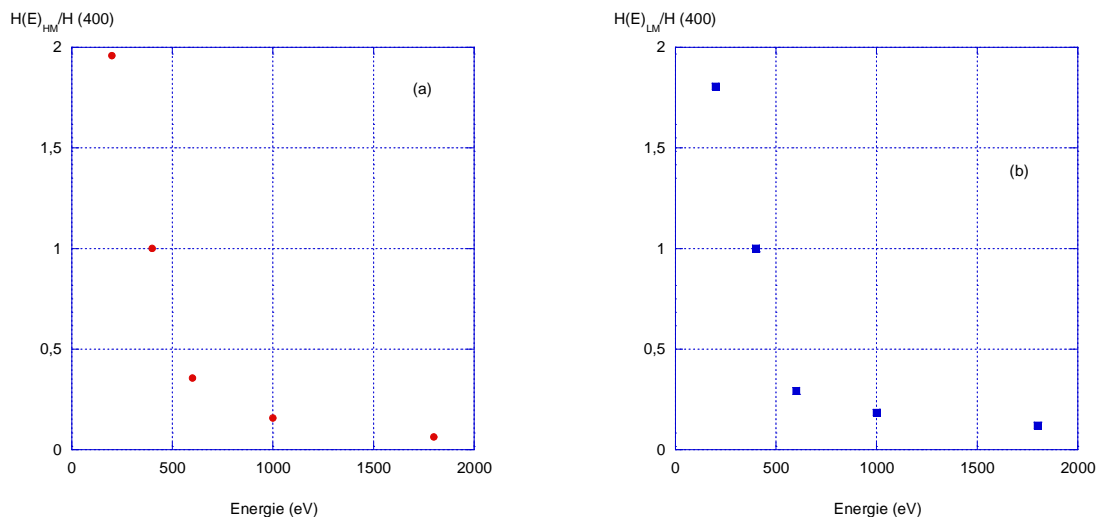


Figure II.29 : variations de la hauteur du pic élastique du graphite ramenée au courant primaire et normalisée à 400 eV en fonction de l'énergie primaire.
(a) pour le mode HM et (b) pour le mode LM

L'intensité normalisée du signal à la sortie $I_{out}(E)$ est reliée à l'intensité normalisée du signal à l'entrée $I_{in}(E)$ par la formule suivante :

$$I_{out}(E) = T_R(E) \times I_{in}(E) \quad (II.38)$$

avec $T_R(E)$ la fonction de transmission relative. On obtient donc:

$$T_R(E) = \frac{T(E)}{T(400)} = \frac{I_{out}(E)}{I_{in}(E)} \quad (II.39)$$

avec

$$I_{out}(E) = \frac{H(E)}{H(400)} \quad (II.40)$$

$T_R(400)$ est choisie arbitrairement égale à 1.

Ces résultats sont combinés avec les résultats de la simulation MC1. L'angle ε est choisi par rapport au mode de grossissement de la lentille de l'analyseur : $\pm 8^\circ$ pour le mode HM et $\pm 1^\circ$ pour le mode LM. A partir des résultats de la simulation MC1, on obtient $\eta_e^{HSA}(E)$ qui représente la densité de courant réfléchi élastiquement par un échantillon. Cette densité est égale à l'intensité du signal à l'entrée de l'analyseur. On obtient la formule suivante pour la transmission relative de notre analyseur:

$$T_R(E) = \frac{I_{out}(E)}{\eta_e^{HSA}(E)} \eta_e^{HSA}(400) \quad (II.41)$$

La figure II.30 (a) présente les résultats informatiques en mode HM sur une surface de graphite, normalisés à 400 eV. En utilisant l'équation (II.41), on obtient la figure II.30 (b), qui présente la courbe de transmission relative $T_R(E)$ de notre analyseur.

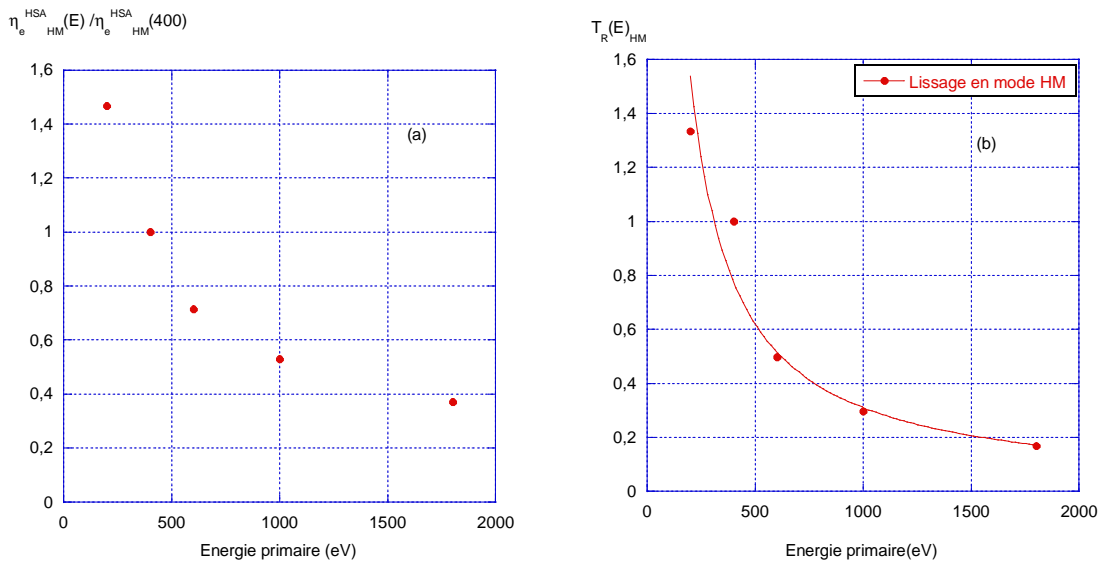


Figure II.30: (a) $\eta_e^{HSA}(E)/\eta_e^{HSA}(400)$ calculé (MC1) pour une surface de graphite
(b) transmission de l'analyseur (mode HM) normalisée à 400 eV

A partir de ces résultats on obtient l'expression mathématique suivante:

$$T_R(E)_{HM} = \frac{T(E)}{T(400)} = 298.E^{-0.99} \quad (II.42)$$

L'allure est décroissante comme observé dans la littérature pour ce type d'appareil [52]. Mais nous voyons clairement que la $T_R(300)$ est égale à 1. Nous avons alors redéterminé cette courbe de transmission en recalculant les points se trouvant en dehors du lissage. En faisant la moyenne entre les points et la courbe de lissage, nous obtenons la courbe présentée sur figure II.31. La formule finale optimisée sera :

$$T_{RC}(E)_{HM} = \frac{T(E)}{T(300)} = 305.E^{-1} \quad (II.43)$$

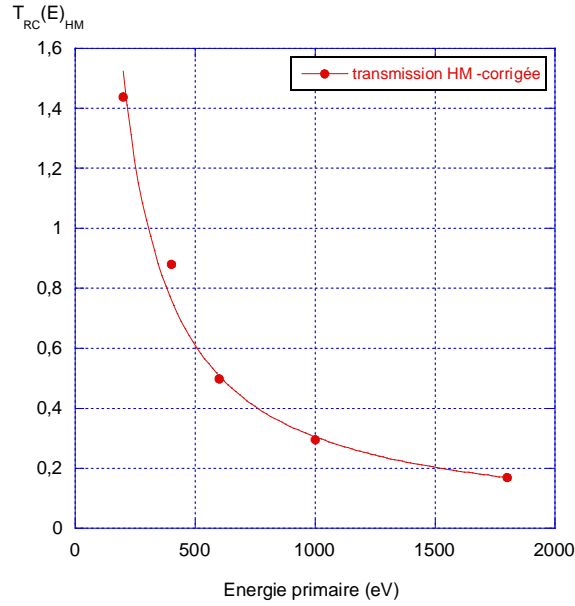


Figure II.31: transmission corrigée de l'analyseur (mode HM)

La figure II.32 (a) présente aussi les résultats de la simulation MC1 du coefficient élastique en mode LM sur une surface de graphite normalisée à 400 eV. En utilisant le même raisonnement que précédemment on obtient comme formule de départ:

$$T_R(E)_{LM} = \frac{T(E)}{T(400)} = 278.E^{-0.81} \quad (II.44)$$

Nous obtenons ainsi la courbe de transmission relative en énergie de l'analyseur HSA rapportée à $T(400 \text{ eV})$ (cf fig II 32(b)). On remarque une divergence des points plus forte par rapport au mode HM à cause de l'ouverture plus faible en mode LM.

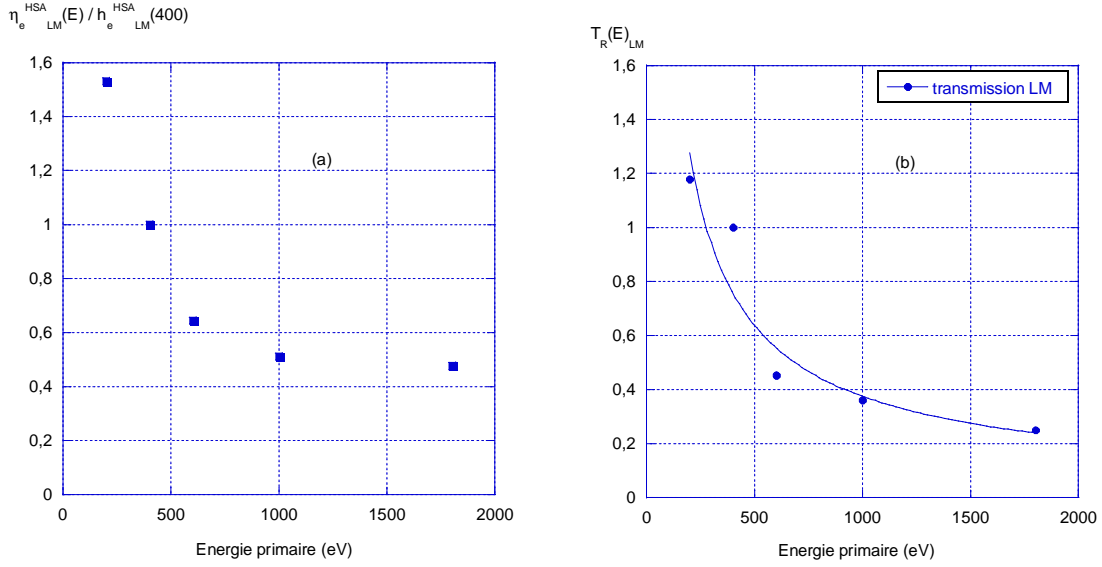


Figure II.32: (a) $\eta_e^{HSA}(E)/\eta_e^{HSA}(400)$ calculé (MC1) pour une surface de graphite
(b) transmission de l'analyseur (mode LM) normalisée à 400 eV

Avec le même type de calculs que nous avons proposé précédemment, nous apportons la correction finale à cette courbe de transmission. On obtient la fonction présentée sur la figure II.33. La formule finale sera :

$$T_{RC}(E)_{LM} = \frac{T(E)}{T(270)} = 272.E^{-0.91} \quad (II.45)$$

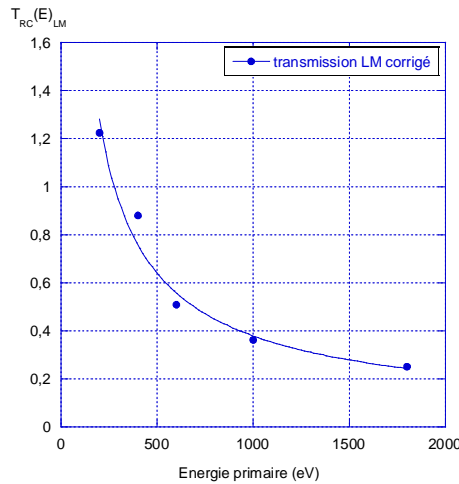


Figure II.33: transmission corrigée de l'analyseur (mode LM)

II.3.2 Dépôts des couches d'or sur substrats d'argent et de cuivre

Dans l'étude de la croissance d'un dépôt A sur un substrat B on distingue essentiellement trois processus de croissance [51,53] :

- la croissance Volmer-Weber (VW) : ce mode de croissance est caractérisé par la formation sur la surface de cristallites ;

- la croissance Stranski-Krastanov (SK) : correspond à une croissance en cristallites après la formation d'une monocouche ;
- la croissance de Franck –van der Merwe (FVDM) : ce mode est caractérisé par une croissance couche par couche.

De tels types d'études de croissance cristalline font appel à plusieurs techniques d'analyses et d'investigation théorique et même de simulation.

II.3.2.1 Caractérisation par spectroscopie AES du mode de croissance

Dans cette partie, nous avons étudié la croissance de couches minces d'or sur surface d'argent et de cuivre par spectroscopie Auger à l'aide de l'analyseur RFA. Pour cela, il est nécessaire de déterminer dans un premier temps la vitesse d'évaporation de la cellule d'or. Nous avons utilisé l'interface Au/Ag, le dépôt d'or sur substrat d'argent s'effectue en mode couche par couche [54]. Afin de déterminer cette vitesse d'évaporation de la cellule d'or, nous avons comparé un modèle théorique associé à cette croissance avec l'expérience.

Le modèle théorique est le suivant : le signal Auger de l'argent après un dépôt de N monocouches d'or, peut s'écrire:

$$I_{Ag}^N = \alpha_{Au}^N(Ag) I_{Ag}^\infty \quad (II.46)$$

avec

I_{Ag}^∞ : le signal Auger d'un substrat d'argent.

$\alpha_{Au}^N(Ag)$: l'atténuation du signal d'argent à travers N monocouches d'or.

Le signal Auger théorique de l'or est défini après un dépôt de N monocouches par :

$$I_{Au}^N = \frac{(1 - \alpha_{Au}^N(Au))}{(1 - \alpha_{Au}^1(Au))} I_{Au}^1 \quad (II.47)$$

avec

$$\alpha_{Au}(Au) = \exp\left(\frac{-d}{0.85 \times \lambda_i(Au)}\right) \quad (II.48)$$

L'équation II.48 représente le facteur d'atténuation du signal de l'or à travers une monocouche d'or [50].

λ_i : représente le libre parcours moyen inélastique des électrons Auger de l'or.

d : la distance entre deux monocouches successives d'or.

0.85 est le facteur de l'appareillage RFA [51].

I_{Au}^1 : le signal Auger d'une monocouche d'or.

Les paramètres utilisés, pour calculer le modèle théorique, sont:

$$\alpha_{Au}(Au) = 0,37 \quad (d_{Au} = 3,5 \text{ \AA} \text{ et } \lambda_i = 4,08 \text{ \AA})$$

$$\alpha_{Au}(Ag) = 0,52 \quad (d_{Au} = 3,5 \text{ \AA} \text{ et } \lambda_i = 6,21 \text{ \AA})$$

La figure II.34 illustre la croissance d'atomes d'or sur substrat d'argent en fonction du temps de dépôt d'or. Les intensités expérimentales des pics Auger obtenues au cours du dépôt sont superposées aux courbes théoriques, couche par couche, des signaux Auger des éléments Au et Ag.

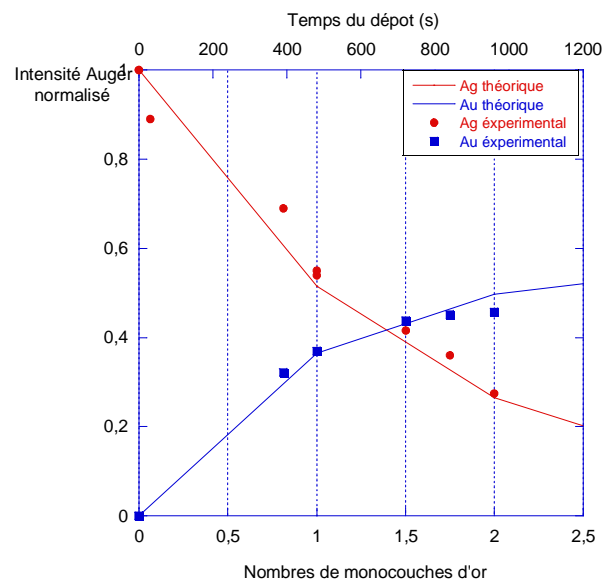


Figure II.34: suivi expérimental et théorique des signaux Auger de l'or et de l'argent lors d'un dépôt d'or sur argent

On remarque qu'il y a une bonne concordance entre le modèle théorique et l'expérience. Une monocouche d'or est déposée toutes les 8 minutes, soit environ 2.4 nm/h.

Nous avons ensuite réalisés d'autres hétérostructures Au/Ag et Au/Cu. On a reporté sur les figures II.35 et II.36 des exemples de spectres Auger obtenus en mode dérivé et direct enregistrés après des temps de dépôts d'or de 8 min et 16 min. Nous pouvons noter que :

- l'échantillon d'argent est caractérisé par deux pics Auger (MNN) principaux : 351 eV et 356 eV;
- la distribution énergétique des électrons Auger (MNN) de l'or présente les principaux pics situés aux énergies MNN: 56 eV, 66 eV et 69 eV ;
- l'échantillon de cuivre est caractérisé par deux pics Auger (LMM) principaux: 58 eV et 60 eV, il n'est donc pas toujours facile de distinguer le pic Auger du Cu (58 eV) et le pic Auger de l'or (56 eV).

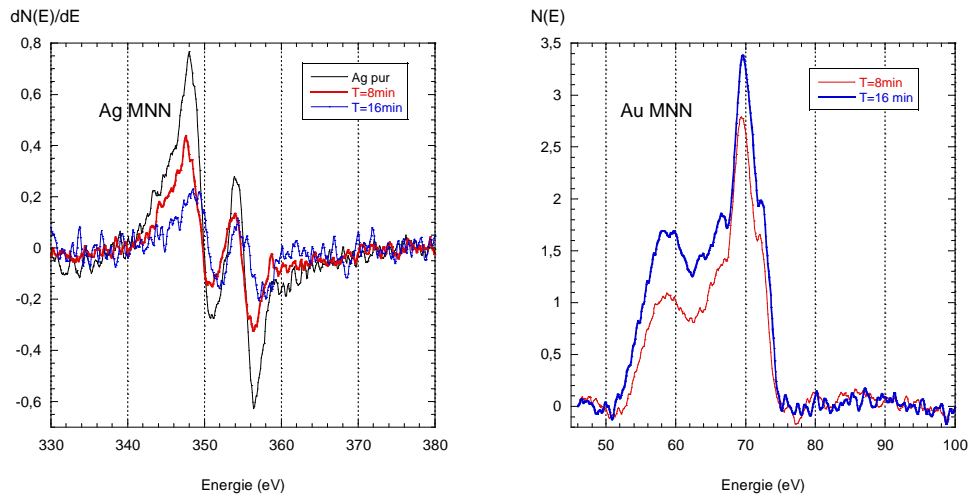


Figure II.35 : évolution en mode dérivé (Ag) et direct (Au) des spectres Auger lors d'un dépôt d'or sur l'argent

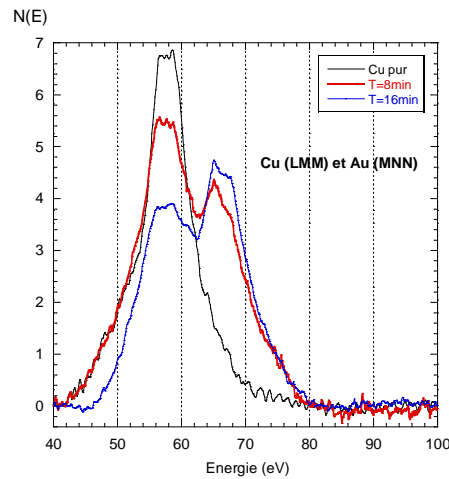


Figure II.36 : évolution en mode direct des spectres Auger lors d'un dépôt d'or sur le cuivre

La figure II.37 représente l'évolution des signaux Auger expérimentaux et théoriques Ag (a) et Cu (b) en fonction du temps de dépôt d'or et en fonction du nombre de monocouches déposées. Sur la figure II.37 (a), on remarque une bonne concordance entre le modèle théorique de croissance couche par couche Au/Ag et l'expérience. Tandis que la figure II.37 (b) montre une évolution différente entre le modèle théorique calculé couche par couche Au/Cu et l'expérience.

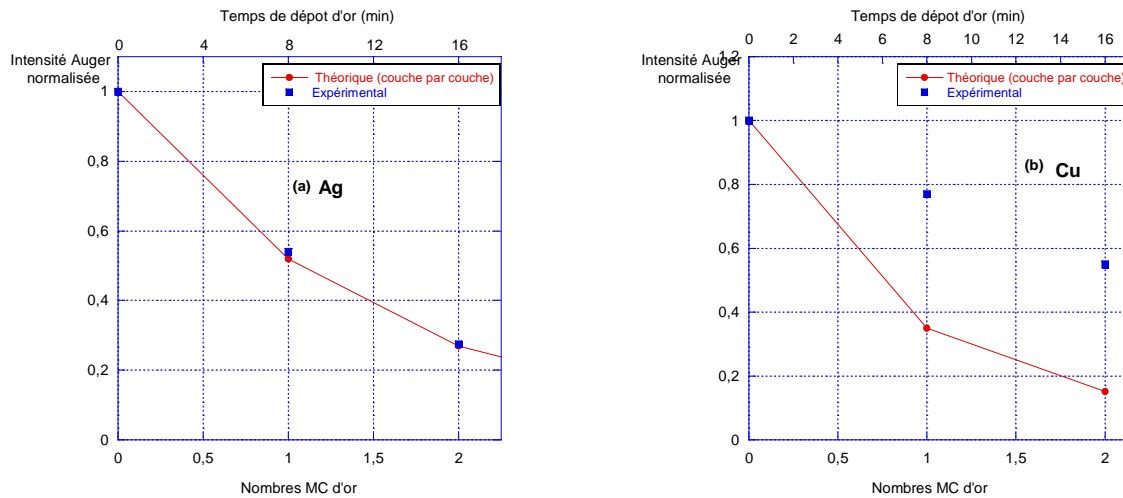


Figure II.37: évolution expérimentale et théorique des signaux Auger Ag(a) et Cu (b) lors de dépôts d'or

Ces résultats laissent supposer que la croissance d'or forme des îlots sur la surface de cuivre, puisque les signaux du substrat sont au-dessus du signal théorique. On remarque de plus que la détection du signal d'or est difficile pour l'interface Au/Cu puisque les signaux des îlots d'or sont faibles. Pour ce type d'interface Au/Cu, nous avons choisi de poursuivre l'étude par spectroscopie MM-EPES.

II.3.2.2 Caractérisation par spectroscopie EPES du mode de croissance

Au cours du dépôt d'or sur argent et cuivre, les mesures expérimentales du η_e^{RFA} sont réalisées sur une gamme d'énergie allant de 200 à 1500 eV. Nous avons comparé ces résultats aux η_e^{RFA} obtenus par simulation MC1.

Dans la simulation MC1, afin de tenir compte du mode de croissance couche par couche (AA/B), nous devons connaître la position de l'électron élastique par rapport aux différentes couches du substrat. Connaissant sa position, il est alors possible de modéliser son parcours à l'intérieur de la couche considérée en utilisant les valeurs adéquates des libres parcours moyens élastiques et inélastiques ainsi que les sections efficaces différentielles.

La figure II.38 présente les résultats de la simulation MC1 :

- obtenus pour deux substrats purs argent et or (fig II.38(a)) ;
- obtenus pour une et deux monocouches d'or déposées sur une surface d'argent (fig II.38(b)).

On remarque à basse énergie (200 eV), que les deux monocouches d'or déposées sur l'argent font décroître la valeur du coefficient de réflexion élastique la cause est due au rendement

élastique moins important des atomes d'or. Pour une énergie plus grande $E_p=1500$ eV, c'est l'effet contraire, le pourcentage des électrons réfléchis élastiquement augmente nettement.

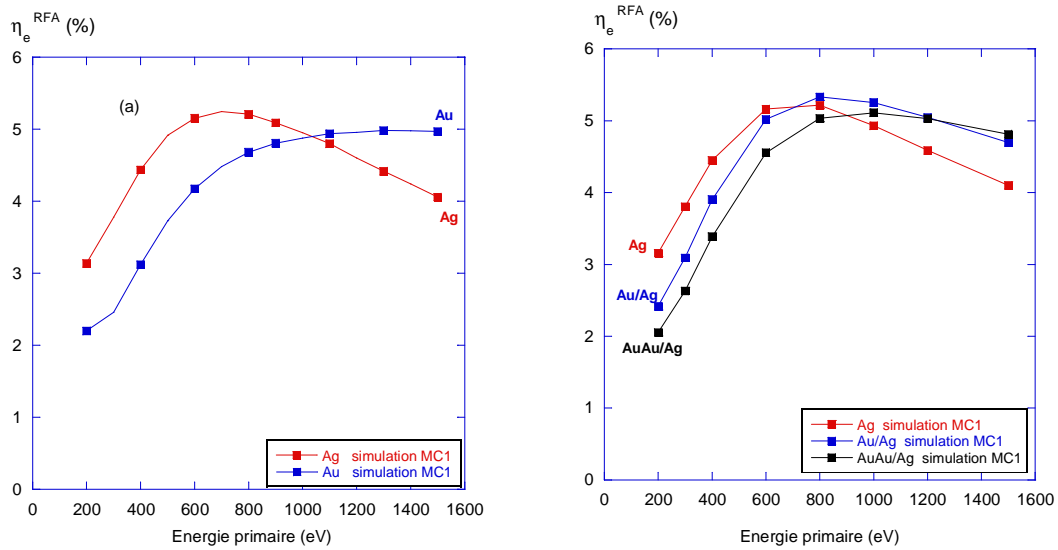


Figure II.38 : évolution des coefficients de réflexion élastique en fonction de l'énergie primaire : (a) Ag et Au purs et (b) après une et deux monocouches d'or déposées sur Ag

Une autre manière de montrer les résultats est proposée sur la figure II.39. On a là une comparaison du coefficient de réflexion élastique obtenu expérimentalement avec les résultats obtenus par simulation. Le nombre de monocouches déposées était de 0 (fig II.39 (a)), 1 (fig II.39 (b)), et 2 (fig II.39 (c)). Nous observons une grande similitude entre les deux types de courbes de chaque figure confirmant ainsi la validité de la méthode de simulation vis-à-vis du mode de croissance (FVDM). D'autres part on peut aussi dire que ces résultats confirment ceux obtenus en spectroscopie d'électrons Auger.

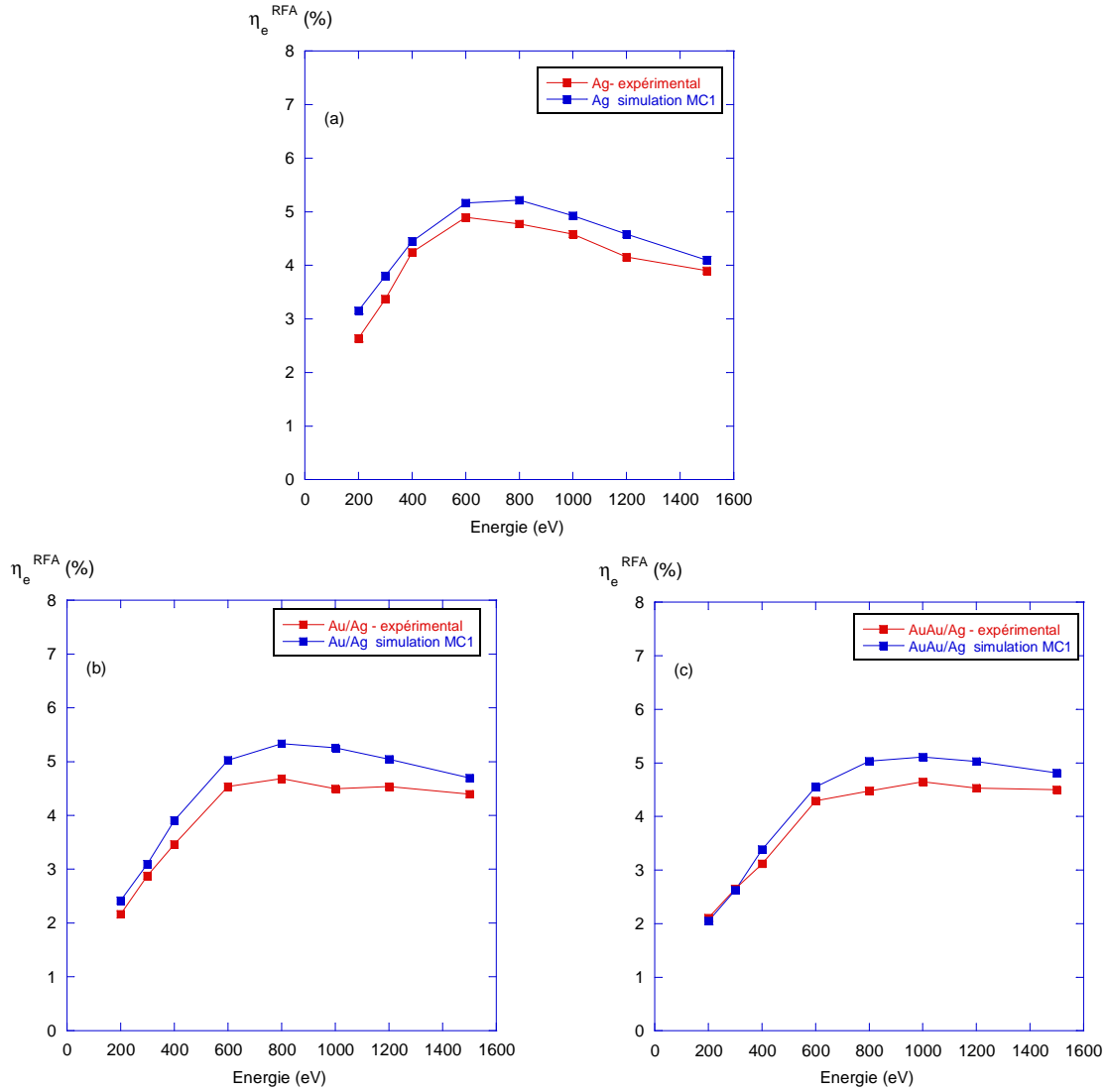


Figure II.39: variations du η_e^{RFA} en fonction de l'énergie primaire: (a) Ag pur, (b) Au/Ag et (c) AuAu/Ag

On remarque toutefois un léger écart entre les deux courbes. Il est possible de l'expliquer par différents facteurs d'influence tels que les pertes de surface qui ne sont pas prises en compte dans la simulation MC1, le libre parcours moyen inélastique et les incertitudes de mesures.

La figure II.40 présente les résultats $\eta_e^{RFA}(E)$ de la simulation MC1 pour des substrats de cuivre et d'or (cf. fig II.40 (a)) ainsi que ceux obtenus avec une et deux monocouches d'or déposées sur la surface du cuivre (cf. fig II.40 (b)). On constate encore que, les deux monocouches d'or déposées sur le cuivre font décroître rapidement la valeur du coefficient de réflexion élastique. D'autre part $\eta_e(E)$ augmente par rapport au cuivre pur quand l'énergie est plus importante ($E_p=1500$ eV).

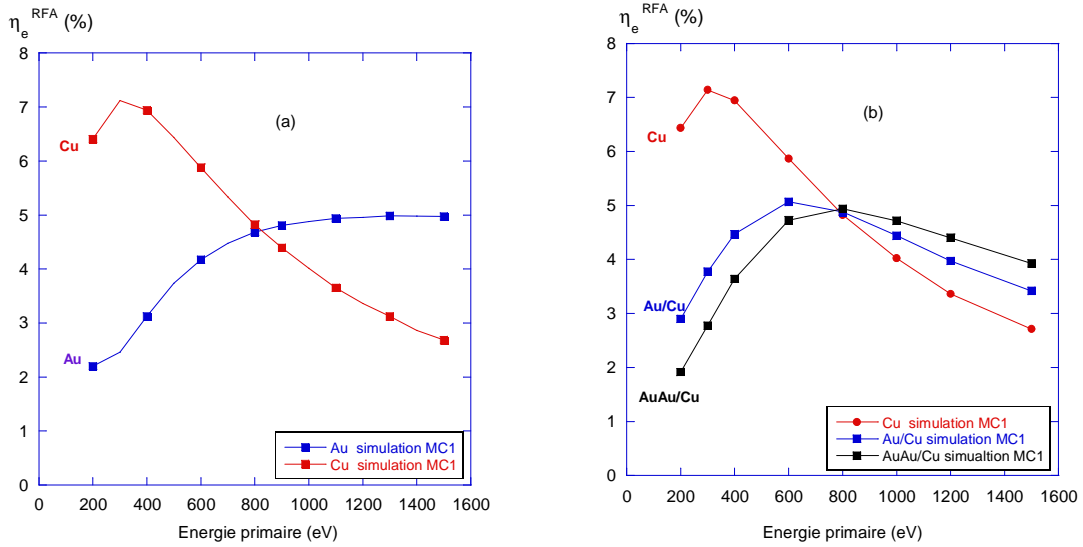


Figure II.40 : évolution du η_e^{RFA} en fonction de l'énergie : (a) Cu et Au pur et (b) après une et deux monocouches d'or déposées sur Cu

Nous avons également mesuré expérimentalement les coefficients de réflexion élastique de cuivre avant et après dépôt d'or sur une gamme d'énergie allant de 200 eV à 1500 eV. Les résultats sont reportés sur la figure II.41.

La figure II.41 (a) représente l'évolution du coefficient de réflexion élastique du substrat de cuivre pur. Nous remarquons une forte ressemblance entre les deux courbes et l'écart peut s'expliquer par les mêmes facteurs indiqués précédemment.

Les figures II.41 (b) et II.41 (c) représentent l'évolution du coefficient de réflexion élastique après dépôt d'une et de deux monocouches d'or. On voit, une différence par rapport aux courbes obtenues par simulation MC1 pour un mode d'adsorption couche par couche. On remarque aussi sur les figures II.41 (b) et (c) que les deux lignes se coupent à une énergie égale à 500 eV permettant de distinguer deux régions. Pour la première région ($E < 500$ eV), la courbe expérimentale est au-dessus de la courbe obtenue par la simulation MC1. Pour la deuxième région, à une énergie supérieure à 500 eV, les deux courbes s'inversent. En conséquence, on peut affirmer que la technique EPES indique bien que la croissance des dépôts d'or ne se fait pas couche après couche.

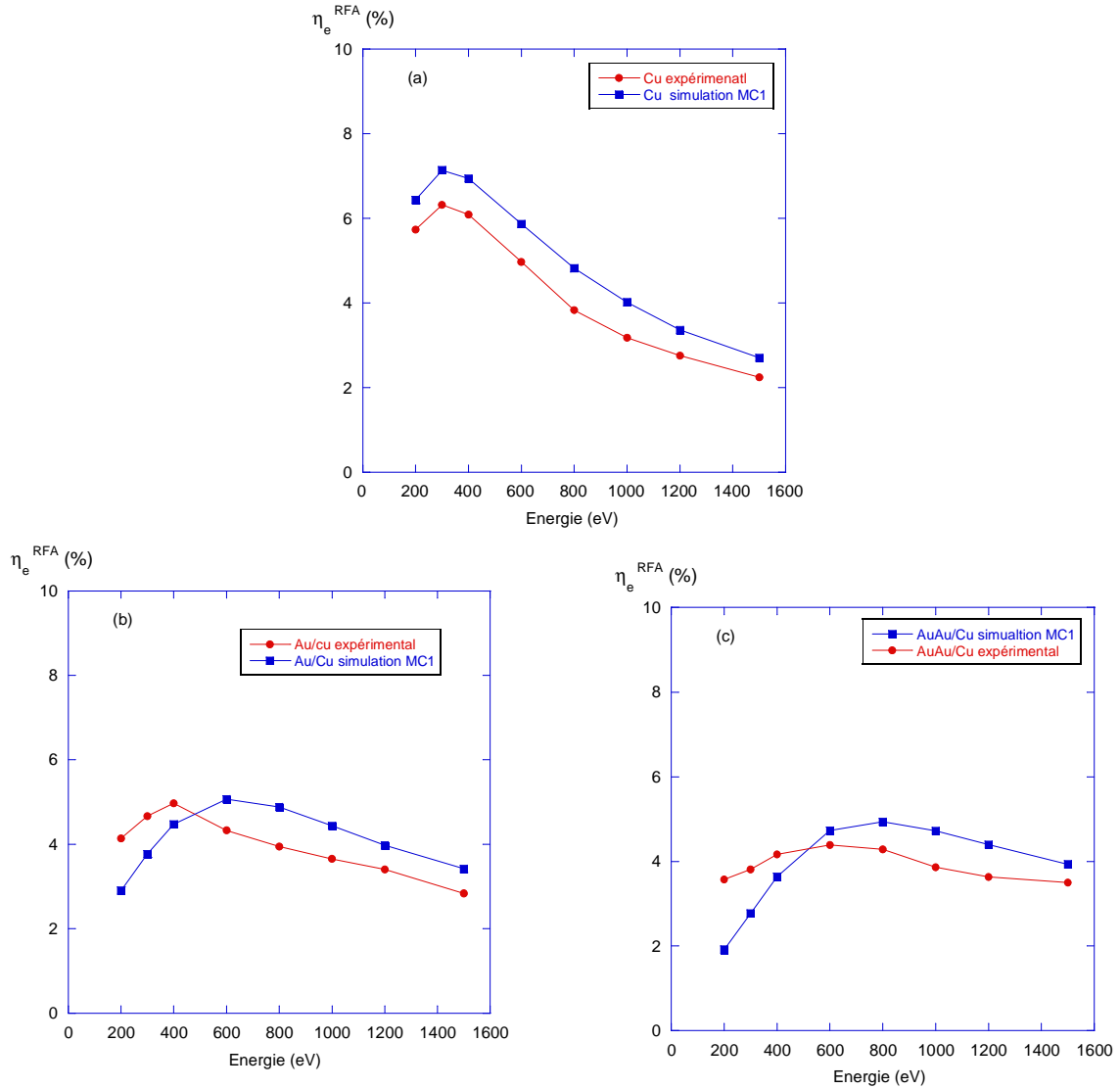


Figure II.41: variations du η_e^{RFA} en fonction de l'énergie primaire: (a) Cu pur, (b) Au/Cu et (c) AuAu/Cu

Pour une croissance Au/Cu avec cristallites, nous avons modélisé le dépôt d'or sur cuivre comme indiqué sur la figure II.42.

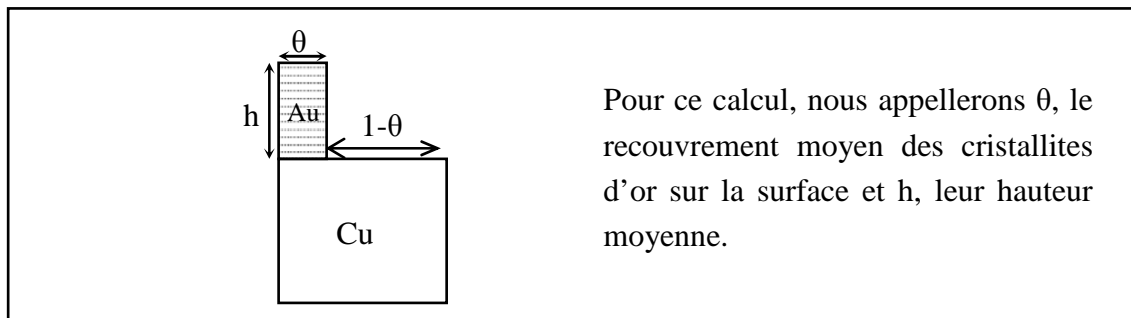


Figure II.42 : modélisation de la surface

La valeur du coefficient de réflexion élastique du cuivre avec un taux de recouvrement en cristallites θ et une hauteur h sera égale à:

$$\eta_{e_{Au/Cu}}^{RFA}(E, h, \theta) = (1 - \theta) \eta_{e_{Cu}}^{RFA}(E) + \theta \eta_{e_{Au}}^{RFA}(E, h) \quad (II.49)$$

avec

h : la hauteur (en monocouches) des cristallites d'or;

$\eta_{e_{Cu}}^{RFA}(E)$: le coefficient de réflexion élastique du cuivre pur ;

$\eta_{e_{Au}}^{RFA}(E, h)$: le coefficient de réflexion élastique du substrat de cuivre recouvert de h couches d'or ;

Ces deux quantités sont accessibles avec notre simulation MC1.

La modélisation d'un dépôt d'or équivalent à une monocouche est indiquée sur la figure II.43 où on a utilisé $\theta_1 = 0.333$ et $h = 3$. Le coefficient de réflexion élastique obtenu théoriquement s'écrit alors :

$$\eta_{e_{Au/Cu}}^{RFA} = 0.666 \eta_{e_{Cu}}^{RFA}(E) + 0.333 \eta_{e_{Au}}^{RFA}(E, 3) \quad (II.50)$$

La figure II.43 représente les résultats obtenus par cette modélisation. Ils sont proches de ceux obtenus avec l'expérience. L'écart entre les deux courbes est approximativement le même que celui avec le cuivre pur (fig II.41(a)).

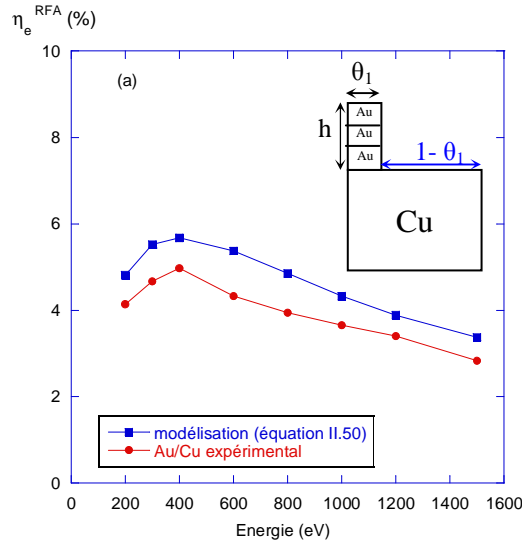


Figure II.43 : modélisation des coefficients de réflexion élastique en fonction de l'énergie après l'équivalent d'une monocouche d'or déposée sur du cuivre

Quant à la modélisation après dépôt de deux monocouches d'or, les résultats théoriques sont donnés sur la figure II.44. Le couple (θ_1, θ_2) est obtenu en essayant de garder encore le même écart entre les courbes expérimentale et théorique que précédemment.

Le choix du couple (θ_1, θ_2) est bien justifié après essais de quatre combinaisons différentes, appelées modélisation 1-4.

On remarque que la courbe obtenue par la modélisation 1 avec le couple $(\theta_1=0.333$ et $\theta_2=0.250)$ a la même évolution que la courbe expérimentale en gardant le même écart entre les deux courbes que le Cu pur (cf. fig II.41(a)). Tandis que la courbe obtenue par la modélisation 2 avec le couple $(\theta_1=0.333$ et $\theta_2=0.333)$ se coupe avec la courbe expérimentale à une énergie égale à 300 eV. Les courbes obtenues par les modélisations 3 et 4 suivent la même évolution que la courbe expérimentale mais les écarts simulation - expérience entre les deux courbes ne sont pas les mêmes. La figure II.44 (c) présente θ_2 en fonction θ_1 pour les modélisations de la figure II.44 (b). On voit bien que le domaine de couples (θ_1, θ_2) est représenté par une droite passant par $\theta_1=0.333$. Une des solutions acceptable est le couple $(\theta_1=0.333$ et $\theta_2=0.25)$, celui-ci permet de garder le même écart et la même évolution que la courbe expérimentale. Une étude fine devrait faire apparaître plus clairement les solutions possibles sur cette droite en choisissant tous les possibilités restantes.

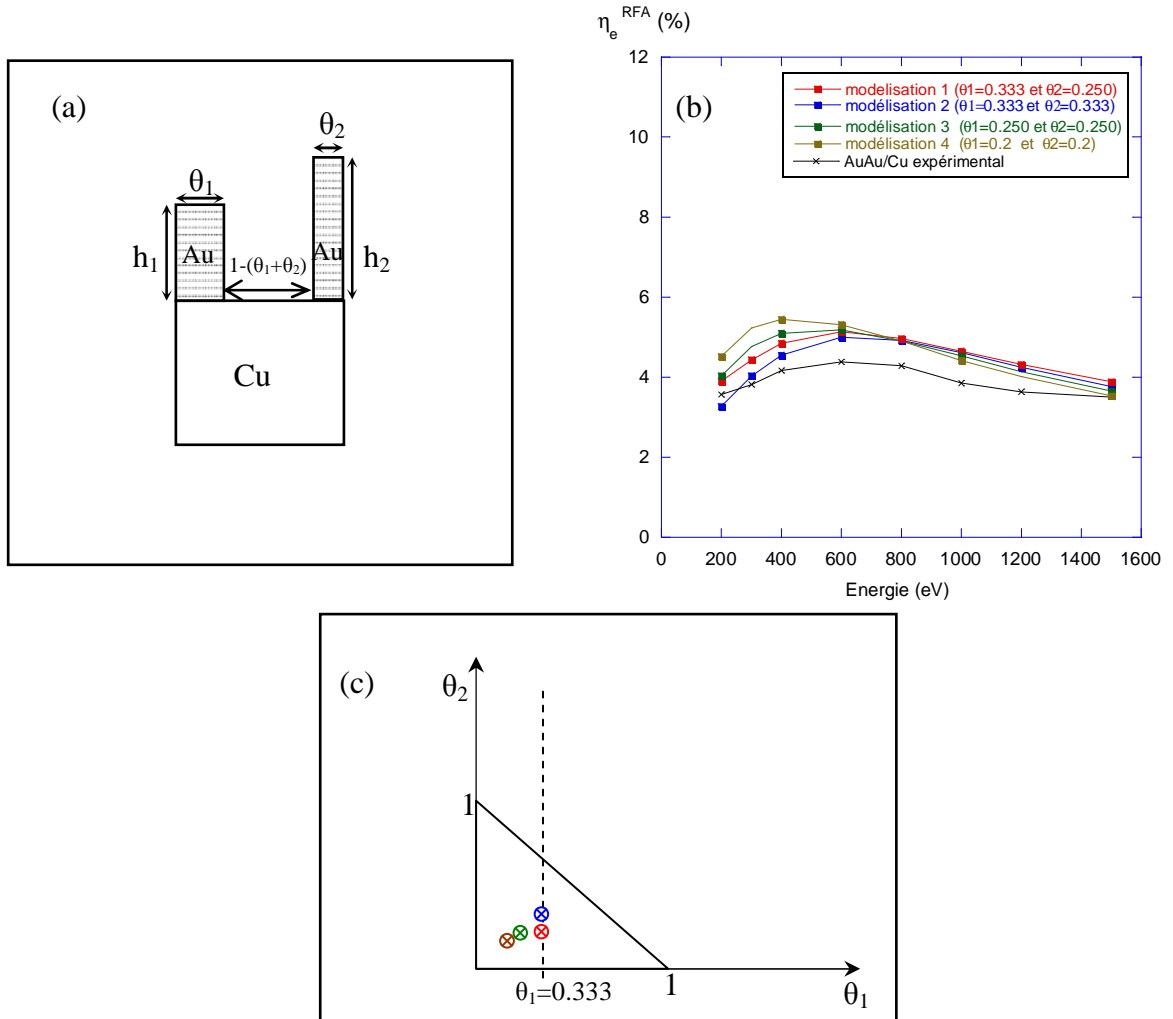


Figure II.44 : (a) modélisation de la surface du cuivre recouverte par des îlots d'or, (b,c) modélisation du η_e par différents couples $(\theta_1$ et $\theta_2)$

Écrivons le rendement élastique pour la modélisation 2 d'un dépôt d'or équivalent à deux monocouches avec $\theta_1=0.333$ et $\theta_2=0.25$:

$$\eta_{e_{AuAu/Cu}}^{RFA} = 0.416 \eta_{e_{Cu}}^{RFA}(E) + 0.250 \eta_{e_{Au}}^{RFA}(E, 4) + 0.333 \eta_{e_{Au}}^{RFA}(E, 3) \quad (II.51)$$

La figure II.45 présente les résultats le plus correct de la modélisation par rapport aux résultats expérimentaux.

On voit bien que ces modélisations équivalentes à deux monocouches d'or suivent l'expérience avec un écart approximatif égal à l'écart expérimental et théorique de cuivre pur (cf. fig 41(a)).

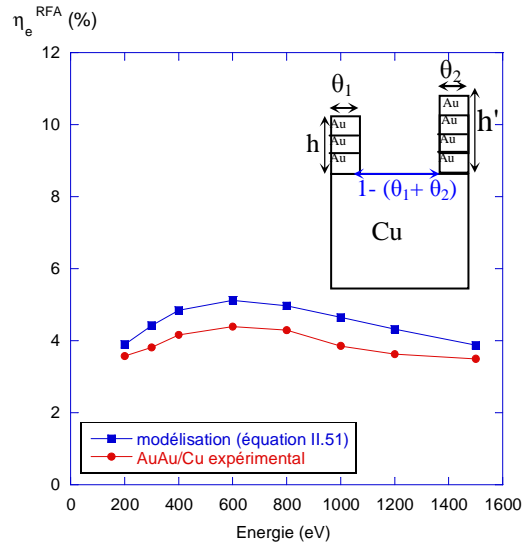


Figure II.45 : modélisation des coefficients de réflexion élastique en fonction de l'énergie après deux monocouches d'or déposées

Finalement on peut dire que, la spectroscopie EPES associée à la simulation MC1 a permis de bien confirmer le mode de croissance de l'or sur cuivre. Nous soulignons ici que l'EPES est un outil important dans l'étude de croissance. Les résultats trouvés sont en accord avec les travaux de W. Wallauer et Th. Fauster [54].

II.3.3 Programme de simulation MC1 adapté à une surface rugueuse (MC1-SR)

Le programme initial prenait en compte différents paramètres tels que la nature du substrat, l'énergie primaire des électrons, les angles d'incidence et de détection. Nous l'avons modifié pour étudier des surfaces rugueuses à l'échelle micrométrique (MC1-SR).

II.3.3.1 Modélisation d'une surface rugueuse en crêneaux

Une description précise de la rugosité de la surface nécessite un formalisme mathématique qui définira la géométrie de la surface.

Notre simulation Monte Carlo a été adaptée à une surface possédant des crêneaux en dent de scie (cf. fig II.46(a)). Nous avons défini un modèle géométrique ayant des crêneaux triangulaires périodiques sur une surface plane de référence (cf. fig II.46(b)). Le plan d'incidence des électrons primaires est perpendiculaire à la surface de référence ainsi qu'aux crêneaux (cf. fig II.46(a)).

Deux paramètres Ψ et H définissent ces crêneaux triangulaires, Ψ représente la pente des crêneaux et H leur hauteur (cf. fig II.46(b)).

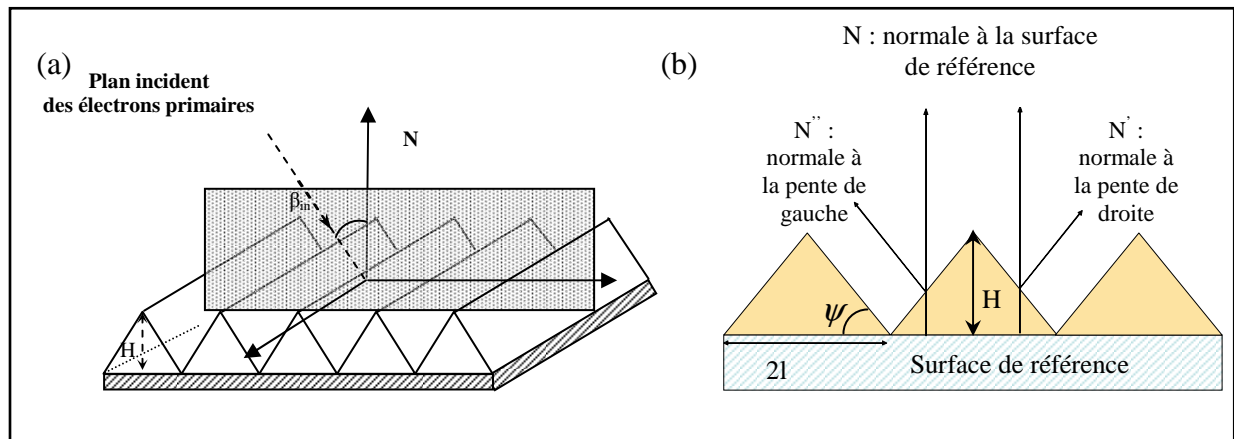


Figure II.46 : schématisation de la surface de silicium étudiée

La mise en place de la surface rugueuse définie précédemment a fait ressortir trois nouveaux problèmes dans la simulation MC1-SR :

1. même si la surface reste simple en apparence, des phénomènes d'ombrage apparaissent ;
2. la position du premier impact des électrons sur la pente du crêneau joue un rôle majeur ;
3. enfin, les crêneaux se découpent en deux surfaces de pentes opposées, ce qui indique la nécessité de deux rotations inverses des repères pour les superposer avec le repère du détecteur.

II.3.3.2 Changement de repère

Afin d'obtenir des résultats pour une surface rugueuse modélisée par des crêneaux, nous avons réalisé deux simulations MC1 normal à la surface de chaque crêneau, c'est-à-dire en fonction de la normale N' pour la pente droite et en fonction de la normale N'' pour la pente gauche (cf. fig II.47). Or tous les angles d'incidence et d'émission sont repérés par rapport à la normale N à la surface de référence (cf. fig II.47), ce qui oblige à effectuer un changement de repère. Ce changement de repère est effectué à la fin de la simulation du parcours des électrons pour déterminer si l'électron sera détecté ou non par l'analyseur.

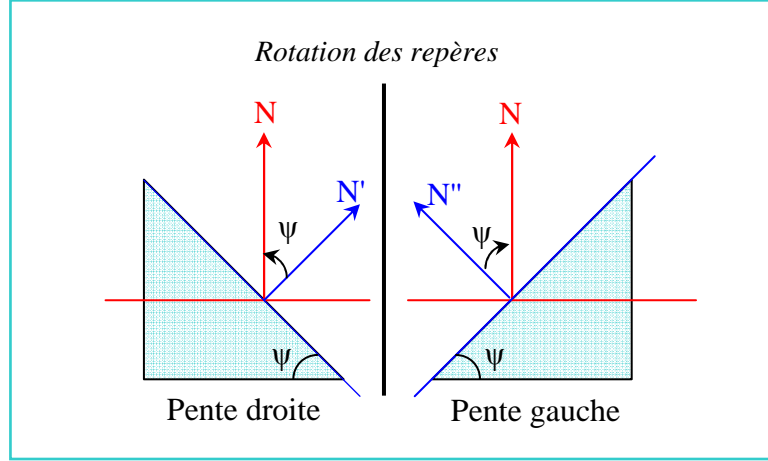


Figure II.47 : définition des pentes et changement de repère

Afin de déterminer si les électrons sortant de la surface vont pouvoir être collectés par l'analyseur, il est préférable de faire un changement de repère et de passer du repère I (celui de l'électron) au repère II (celui de l'analyseur).

Le calcul de changement de repère est le suivant :

$$\begin{bmatrix} x_{II} \\ y_{II} \\ z_{II} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \psi & 0 & \pm \sin \psi \\ 0 & 1 & 0 \\ \pm \sin \psi & 0 & \cos \psi \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x_I \\ y_I \\ z_I \end{bmatrix} \quad (\text{II.52})$$

$$\text{avec } \begin{cases} x_I = \cos \varphi_{out} \sin \theta_{out} \\ y_I = \sin \varphi_{out} \sin \theta_{out} \\ z_I = \cos \theta_{out} \end{cases} \quad (\text{II.53})$$

$$\Rightarrow \begin{cases} x_{II} = \cos \varphi_{out} \sin \theta_{out} \cos \psi \pm \cos \theta_{out} \sin \psi \\ y_{II} = \sin \varphi_{out} \sin \theta_{out} \\ z_{II} = \cos \theta_{out} \cos \psi \pm \cos \varphi_{out} \sin \theta_{out} \sin \psi \end{cases} \quad (\text{II.54})$$

De manière à retrouver les mêmes résultats obtenus avec la simulation MC1 sur une surface plane à incidence normale, nous avons réalisé une étude sur une surface ayant une pente de crêneaux de 0° à incidence normale.

La figure II.46 présente les résultats pour une surface de silicium et d'or en fonction des angles de collection pour deux énergies différentes (200 eV et 1000 eV). Nous obtenons un très bon accord entre les deux simulations. Ce test nous a permis de vérifier l'étape de changement de repère dans notre simulation MC1-SR.

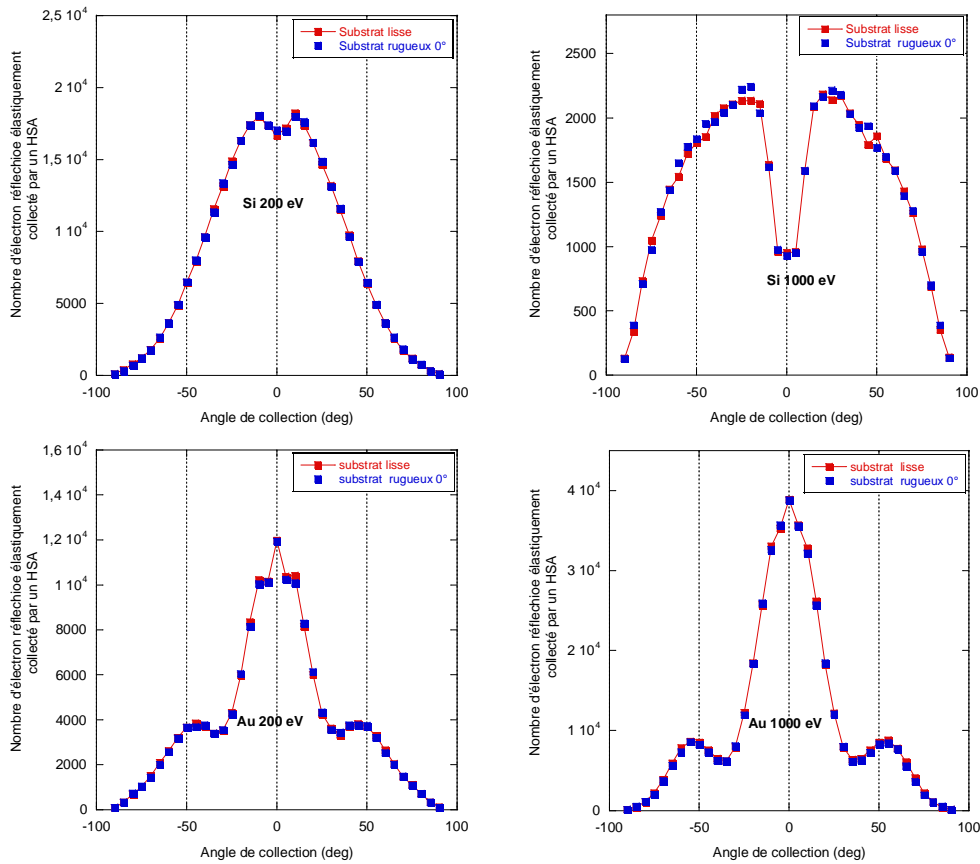


Figure II.46 : comparaison des résultats de la simulation MC1 et MC1-SR (pente 0°) pour l'or et le silicium à deux énergies différentes (200eV et 1000eV) à incidence normale

II.3.3.3 Définition de l'effet d'ombrage direct et indirect

Trois régions peuvent être définies sur la figure II.47:

- la région 1 : *ombrage indirect*, les électrons rétrodiffusés élastiquement de la surface vont être «arrêtés» par le créneau se trouvant juste à côté. Donc il correspond à l'effet d'ombrage dû au créneau voisin. γ est l'angle définissant cet ombrage ;
- la région 2 : les électrons peuvent être détectés par l'analyseur ;
- la région 3 : *ombrage direct*, les électrons rétrodiffusés élastiquement ne seront pas détectés par l'analyseur dû à un effet d'ombrage du créneau sur lequel ils ressortent. Cet ombrage correspond au paramètre ψ définissant la pente du créneau.

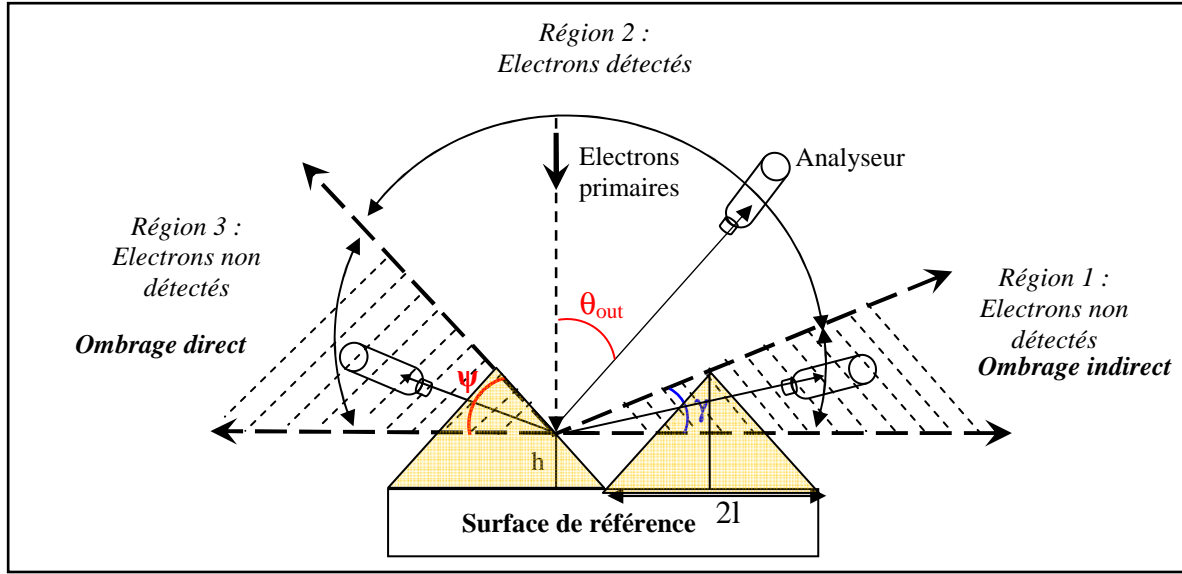


Figure II.47 : schématisation des différentes régions de détection et définition de l'ombrage direct et indirect

Pour considérer cet effet, plusieurs hypothèses ont été avancées :

- le parcours de l'électron dans le crêneau est supposé négligeable vis-à-vis de ces dimensions et donc il ne peut le traverser. Sa position de sortie est supposée la même que sa position d'entrée ;
- l'électron sortant du crêneau et arrivant sur le crêneau voisin est supposé perdu.

L'ombrage est dépendant de ψ et γ . Nous avons calculé l'angle γ de la façon suivante (cf.fig II.48):

$$l = \frac{h_{\max}}{\tan \psi} \quad \text{et} \quad l' = \frac{h}{\tan \psi} \quad (\text{II.55})$$

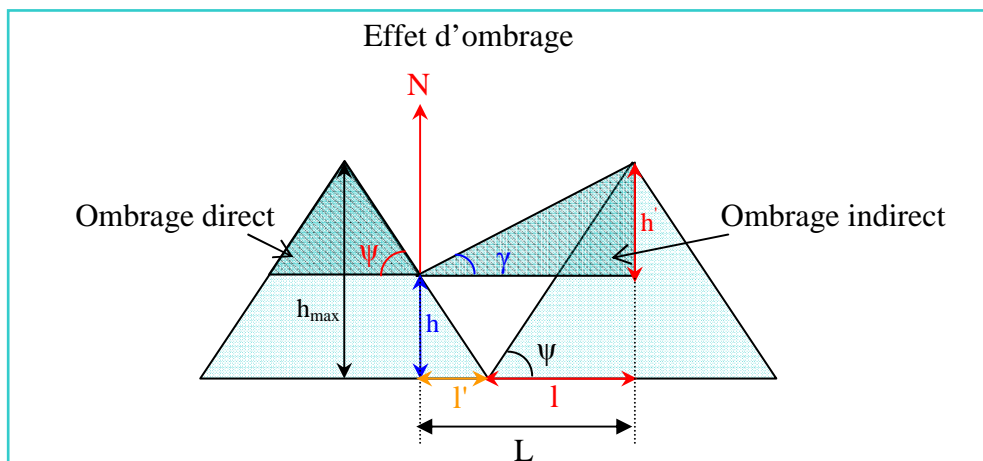


Figure II.48 : paramètres importants de l'ombrage indirect

La distance entre le centre du crêneau voisin et la sortie de l'électron est égale à : $L = l + l'$.

La hauteur h' entre le point de sortie de l'électron et le sommet du créneau (cf. fig II.49) est égale à : $h' = h_{\max} - h$.

L'angle γ définissant l'ombrage indirect est égal à :

$$\gamma = \text{Arc tan}\left(\frac{h'}{L}\right) \quad (\text{II.56})$$

La région trois de détection des électrons élastiques sera définie par l'angle θ_{out} tel que :

$$\psi - 90 \leq \theta_{\text{out}} \leq 90 - \text{Arc tan}\left(\frac{h'}{L}\right) \quad (\text{II.57})$$

Notons que l'ombrage est plus ou moins important en fonction de la position d'impact de l'électron sur le créneau. L'influence de ce paramètre est représentée sur la figure II.49. L'effet d'ombrage augmente ou diminue en fonction du point d'impact des électrons sur la pente des créneaux.

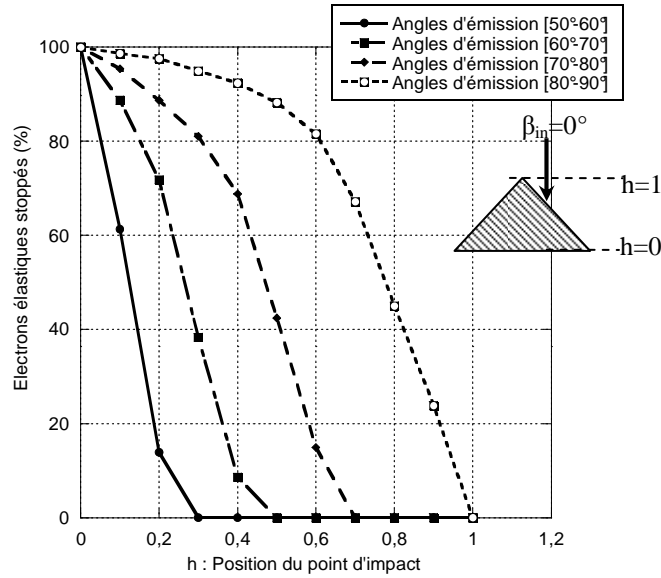


Figure II.49: pourcentage des électrons élastiques stoppés par les créneaux en fonction de la position d'impact sur la surface à différents angles d'émission

a- Test 3D des électrons stoppés par les créneaux :

Tout d'abord, pour mieux comprendre et bien visualiser l'effet d'ombrage des créneaux, une représentation 3D a été développée, elle nous a permis d'avoir une interprétation qualitative des résultats obtenus. La représentation 3D de la densité des électrons rétrodiffusés élastiquement est représentée sur la figure II.50 sur une surface plane (cf. fig II.50 (a)) et rugueuse (cf. fig II.50 (b)) de silicium pour une incidence normale à 200 eV.

Une symétrie cylindrique serait observée sur les images 3D malgré la présence de créneaux sur la surface sur les deux figures II.50 (a et b). Cependant, les vues du-dessus et du-dessous (cf. fig II.50 (b)) permettent de voir que pour une surface rugueuse, nous n'obtenons pas une forme circulaire contrairement à ce qui peut être observé sur une surface plane (cf. fig II.50

(a)). Ceci peut être expliqué par l'effet d'ombrage et l'angle d'incidence du faisceau d'électrons sur les créneaux.

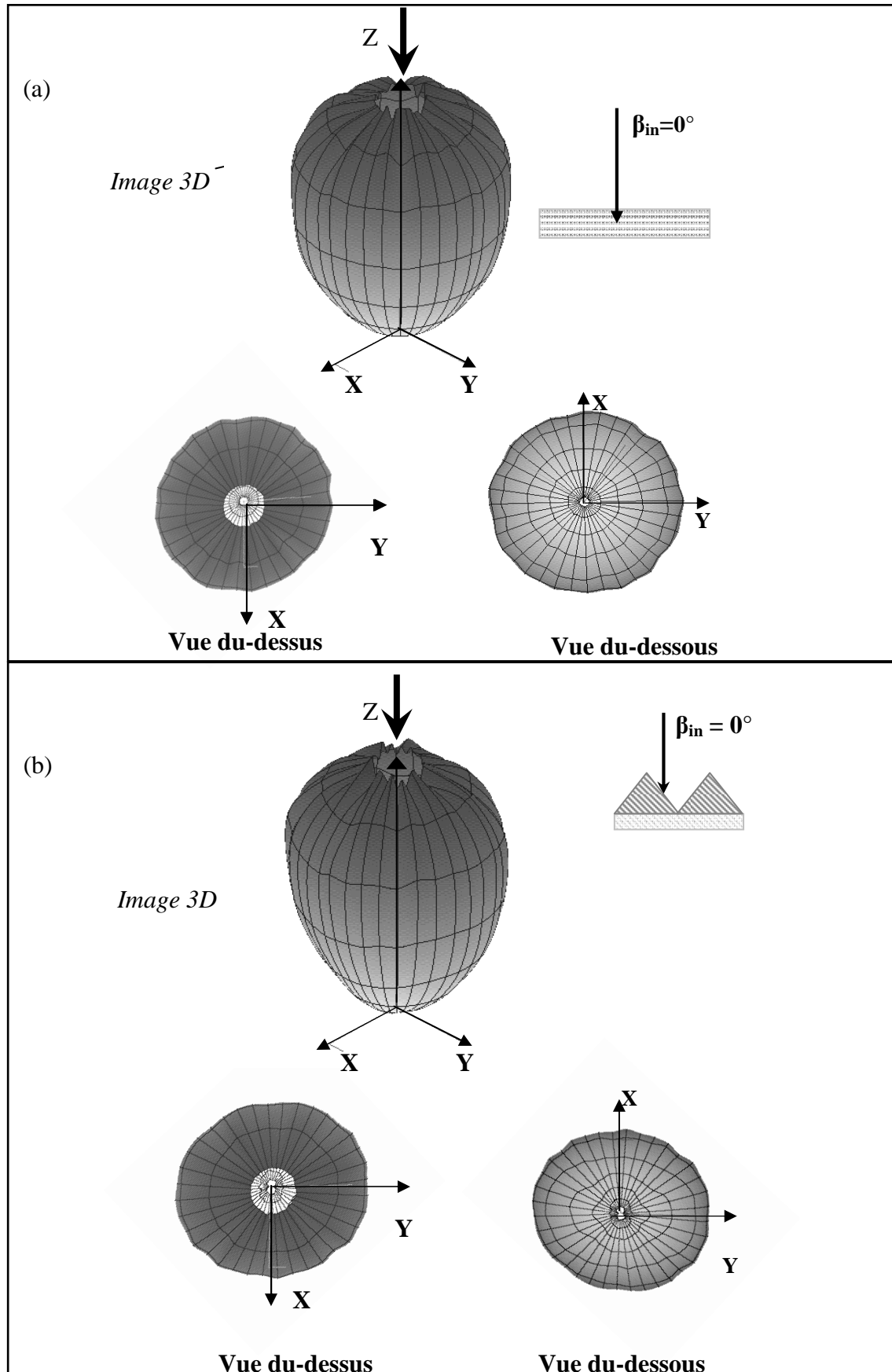


Figure II.50: densité élastique obtenue à 200 eV sur une surface de silicium lisse (a) et avec créneaux (b) à incidence normale

En soustrayant les résultats de la simulation obtenus sur une surface rugueuse sans l'effet d'ombrage et sur une même surface avec effet d'ombrage, nous obtenons la figure II.51. Cette image 3D représente en fait la densité des électrons réfléchis élastiquement arrêtés par les crêneaux.

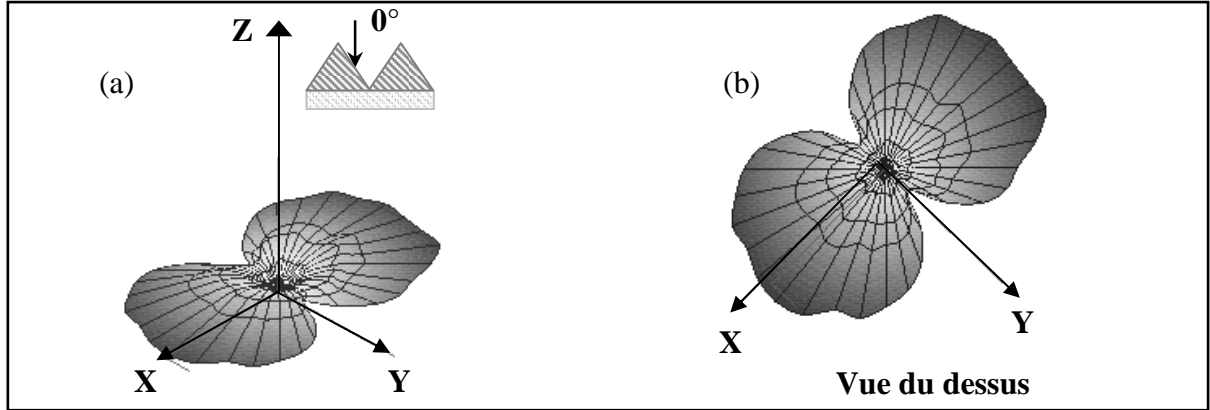


Figure II.51: représentation de la densité des électrons réfléchis élastiques stoppés par les crêneaux : image 3D (a) et (b) vue du dessus. Pour une surface de silicium à 200 eV

b- Test 3D du paramètre du point d'impact sur le crêneau :

La position du point d'impact du faisceau primaire sur la pente du crêneau est un paramètre important. La figure II.52 (1-9) représente le pourcentage des électrons élastiques arrêtés par rapport à la position d'impact de l'électron sur la pente des crêneaux, ce paramètre est défini par $h \in [0,1]$. L'influence de ce paramètre est représentée sur la figure II.52. On voit bien sur la figure que plus les électrons incidents frappent au bas du crêneau plus l'effet ombrage est accentué. Au contraire, plus les électrons frappent le haut du crêneau, moins ils sont arrêtés.

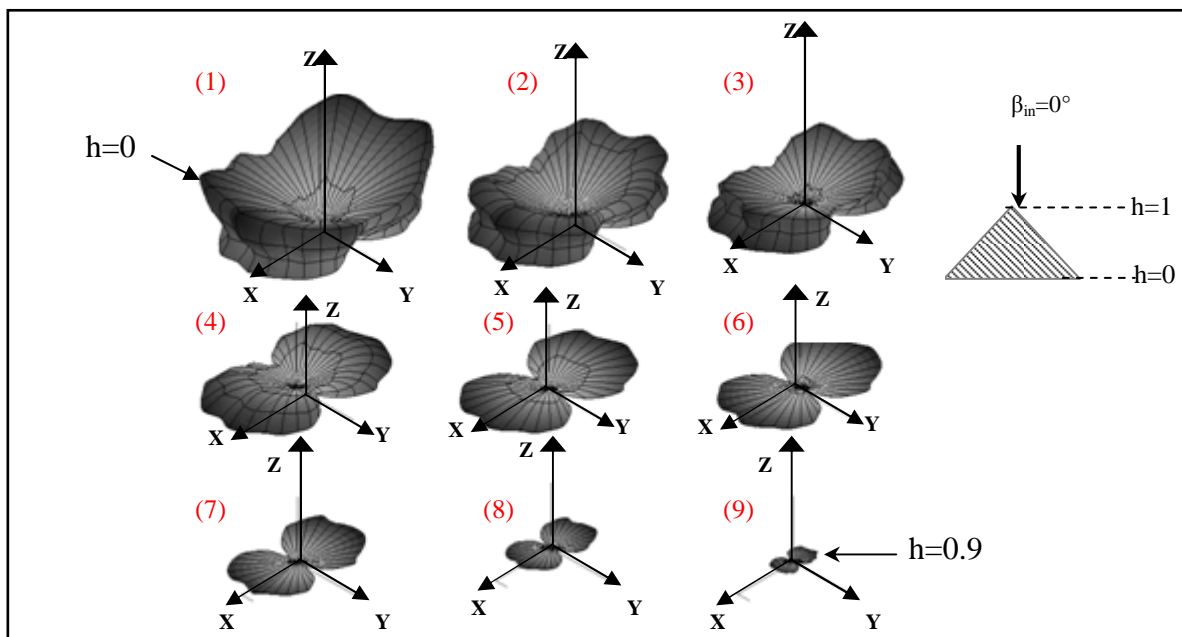


Figure II.52: représentation de la densité des électrons réfléchis élastiques stoppés par les crêneaux en fonction de la position d'impact des électrons primaires sur la surface pour une surface de silicium à 200 eV

II.3.3.4 Incidence non normale sur les créneaux

Contrairement à l'incidence normale, les deux pentes composant le créneau n'ont pas la même probabilité d'être « vu » par les électrons incidents. Nous avons introduit cette différence de probabilité grâce à la géométrie du problème. Pour le résoudre, on considère que le faisceau incident arrive entre les deux pentes des créneaux (cf. fig II.53). En traçant la normale à cette droite partant des sommets de ceux-ci. De là, il faut calculer leurs longueurs (x,y) pour obtenir la probabilité adéquate pour avoir une surface à pente gauche ou droite (cf. fig II.53). On peut calculer le côté des créneaux facilement de la manière suivante :

$$a = \frac{h}{\sin \psi} \quad (\text{II.58})$$

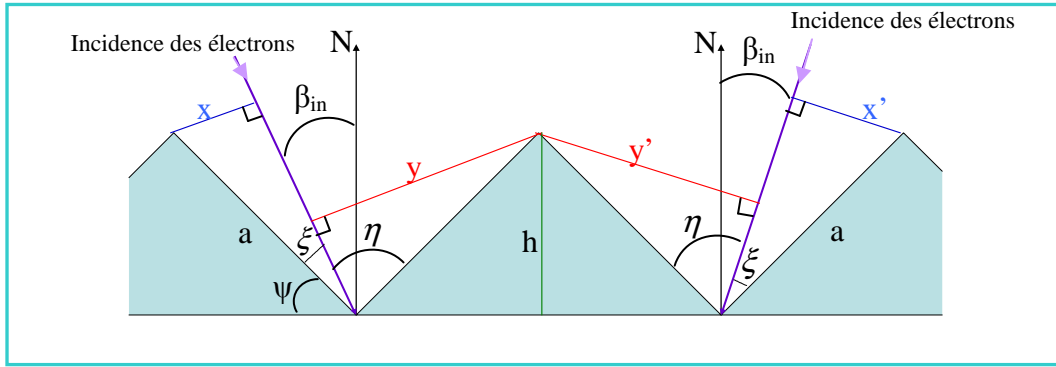


Figure II.53 : paramètres pour le calcul de l'incidence non normale

Ensuite, la connaissance des angles ξ et η nous permet de calculer la probabilité d'avoir une surface à pente gauche ou droite :

$$\xi = 90 - \psi - \beta_{in} \quad (\text{II.59})$$

$$\eta = 90 - \psi + \beta_{in} \quad (\text{II.60})$$

avec

$$x = \frac{h}{\sin \psi} \sin \xi \quad (\text{II.61})$$

$$y = \frac{h}{\sin \psi} \sin \eta \quad (\text{II.62})$$

Enfin, la probabilité d'avoir une surface à pente gauche est calculée en effectuant le rapport :

$$p = \frac{y}{x + y} \quad (\text{II.63})$$

Ce rapport nous permet d'obtenir la valeur limite du nombre aléatoire pour que l'électron attaque la pente gauche.

a- Algorithme du programme MC1-SR

Dans son ensemble, le programme MC1-SR est structuré de la même manière que la simulation MC1 puisqu' il correspond à deux simulations de surface lisse. Le schéma général, représenté ci-dessous, résume rapidement le cheminement de la partie modifiée de la simulation MC1 pour étudier des surfaces rugueuses MC1-SR.

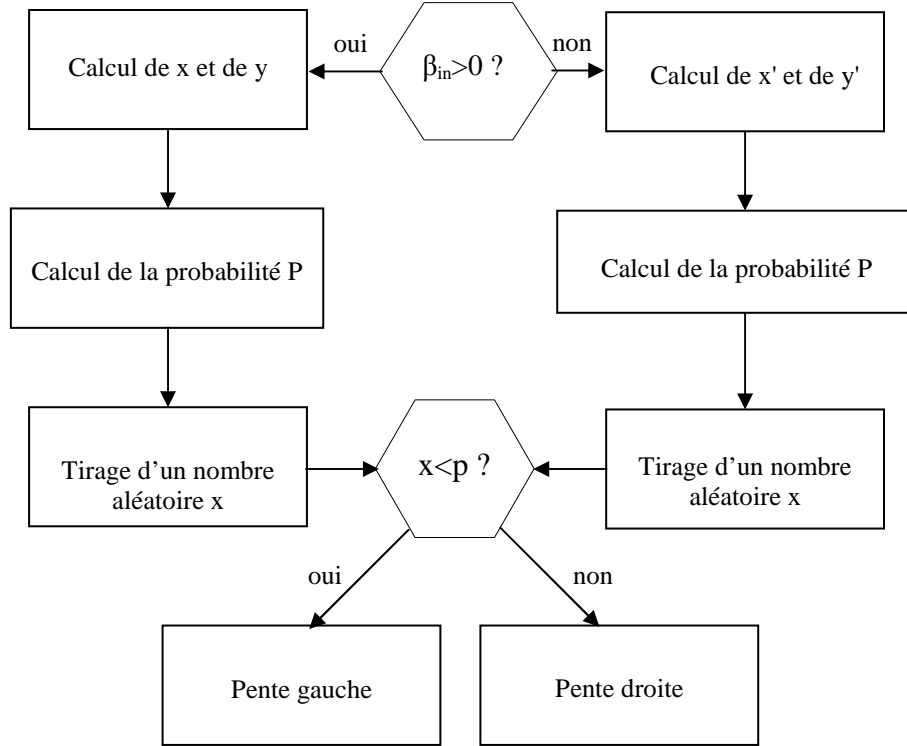


Figure II.54 : organigramme de l'incidence non normale

b- Test à incidence non normale

Grâce aux comparaisons entre les simulations sur des surfaces planes (MC1) et les simulations MC1-SR de chaque partie du créneau (gauche et droite), nous avons pu valider cette partie de simulation des surfaces rugueuses.

Nous avons réalisé plusieurs simulations sur une surface d'or à des énergies de 200 eV et 1000 eV sur un créneau de $\psi=40^\circ$ à une incidence de $\beta_{in}=30^\circ$. La figure II.55 représente le nombre d'électrons élastiques collectés entre $[-90^\circ$ et $90^\circ]$ par un analyseur HSA. On remarque sur la figure que la simulation pour une surface plane (MC1) et la simulation d'une surface rugueuse MC1-SR (pente gauche et droite) sont identiques. Par contre, une différence apparaît pour des angles d'émission compris dans l'intervalle $[50^\circ$ à $90^\circ]$ dans le cas d'une pente droite et $[-50^\circ$ à $-90^\circ]$ pour la pente gauche. Ce qui correspond à l'effet d'ombrage pour une surface en créneaux de 40° pour la pente droite et gauche respectivement. Il faut noter que la simulation MC1-SR d'une pente gauche sur un créneau de $\psi=40^\circ$ à un angle d'incidence $\beta_{in}=30^\circ$, correspond à une simulation d'une surface plane (MC1) avec un angle d'incidence de

$\beta_{in}=10^\circ$. De la même manière, la simulation MC1-SR d'une pente droite correspond à une simulation d'une surface plane (MC1) avec un angle d'incidence de $\beta_{in}=70^\circ$.

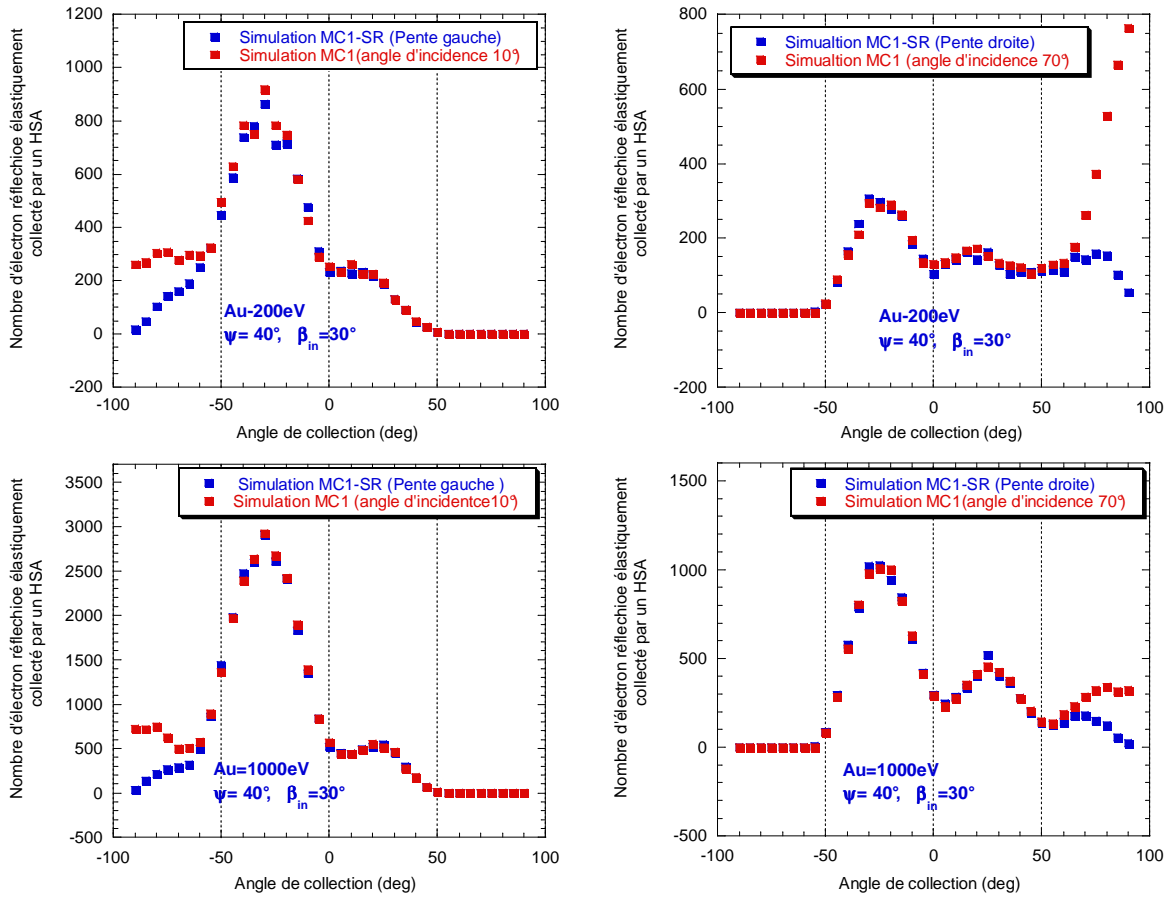


Figure II.55 : comparaison des résultats de la simulation MC1 et MC1-SR (Pente de 40°) pour l'Au à 200 eV et à 1000 eV avec la pente gauche (figures à gauche) et droite (figures à droite)

II.3.3.5 Exécution de la simulation MC1-SR

De la même manière, pour exécuter la simulation MC1-SR il faut fournir des paramètres d'entrée (cf. fig II.56) tels que: la structure intrinsèque de la surface, la composition des couches de l'échantillon, l'élément, l'énergie et l'angle d'incidence des électrons primaires, le nombre d'électrons incidents, le parcours moyens inélastique et la géométrie de surface. Le choix de la surface en créneaux permet d'activer les paramètres de la surface rugueuse (la hauteur de créneaux (H) et l'angle par rapport à la surface de référence (ψ)).

```

/home/samir/mc
Chelda@lasmea-eal7c4a7 /home/samir/mc
$ ./mc
Simulation Monte-Carlo sur la rétrodiffusion d'électrons sur une surface
Que voulez vous faire?
1. Couche unaire :
2. Couche binaire :
3. Couche tertiaire :
0. Quitter :
Votre choix?
1
Quelle type de surface?
1. Surface plane :
2. Surface en créneaux :
3. Surface avec des trous périodiques :
Votre choix?
2
Quel est l'angle 1 par rapport à la surface de référence(angle <)
45
Quel est l'angle 2 par rapport à la surface de référence(angle >)
45
Hauteur des créneaux ?
6
Quel élément ?
Si
Energie primaire ?
2000
Angle d'incidence ?
0
Nombre d'électrons ?
10000000
Parcours inélastique ?
7.62

```

Figure II.56 : menu et paramètre d'entrée du programme MC1-SR

II.3.3.6 Etude d'une surface en créneaux de silicium

La rugosité de surface est un facteur très difficile à contrôler expérimentalement et comme nous venons de le voir, ce facteur influence dans certaines conditions le coefficient de réflexion élastique.

Les résultats de cette simulation MC1-SR ont pu être comparés à des résultats expérimentaux publiés par A. Jablonski et J. Zemek [10] obtenus sur une surface de créneaux parallèles réalisés sur Si(100) par photolithographie. Elle est formée de créneaux périodiques (en dents de scie). L'image obtenue par microscopie AFM (microscopie à force atomique (cf. fig II.57 (a)) permet d'observer la forme triangulaire du créneau. Ceux-ci possède une hauteur moyenne $H=6\text{ }\mu\text{m}$, la distance qui sépare deux sommets successifs est d'environ $12,5\mu\text{m}$ et un pourcentage de surface plane est estimé à 20% (cf. fig II.57b). Cette configuration de surface correspond à un angle de créneau de $\psi=45^\circ$.

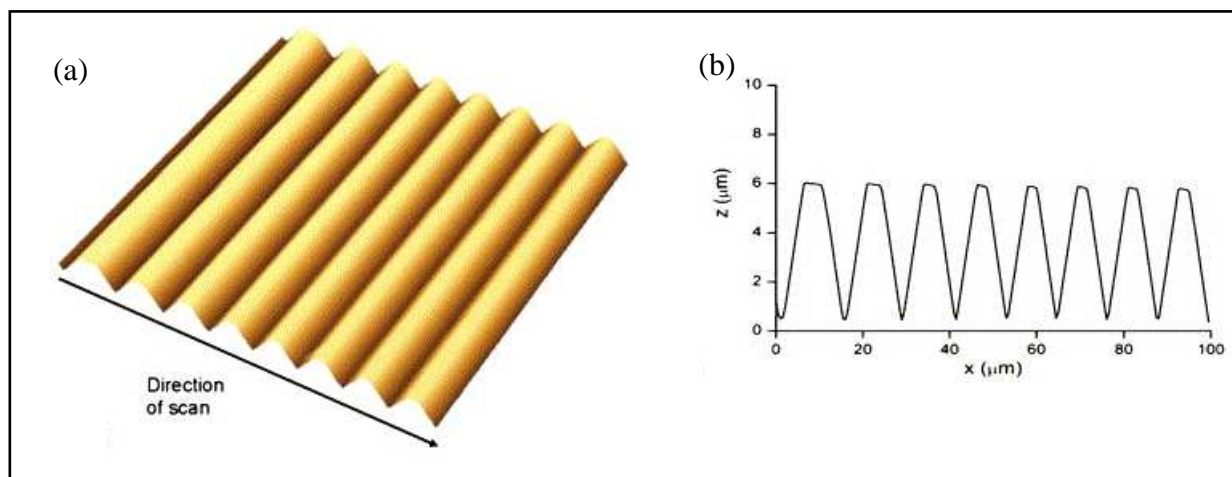


Figure II.57 : image AFM représentant la forme de créneaux obtenue par lithographie sur une surface de Si(100)

Les conditions expérimentales qui ont été définies dans la simulation sont les suivantes :

- différentes énergies primaires des électrons incidents de 200 eV, 500 eV et 1000 eV ;
- cinq angles d'incidence 0° , 20° , 40° , 60° et 80° ;
- les angles d'émission sont pris par rapport à la normale à l'échantillon, et varient par pas de 20° en réalisant une rotation de l'analyseur HSA ;
- l'angle d'acceptance de l'analyseur HSA tournant est égal à $\alpha \pm 4.1^\circ$.

Plusieurs simulations sont effectuées sur cette surface de silicium rugueuse à 200 eV. Les angles d'émission sont définis par rapport à la normale N de l'échantillon et peuvent varier pas à pas dans l'intervalle $[-90^\circ$ à $90^\circ]$.

La figure II.58 représente le pourcentage du coefficient de réflexion élastique en fonction des angles d'émission pour deux angles d'incidence différents 0° et 40° . Les trois régions définies sont représentées sur la figure II.47. Notons que l'effet d'ombrage apparaît pour des angles d'émission compris dans l'intervalle $[45^\circ$ à $90^\circ]$ et $[-45^\circ$ à $-90^\circ]$ ce qui correspond aux régions 1 et 3, respectivement. Nous pouvons observer que cet effet d'ombrage du aux créneaux est moins important à incidence normale et augmente lorsque l'angle d'incidence augmente.

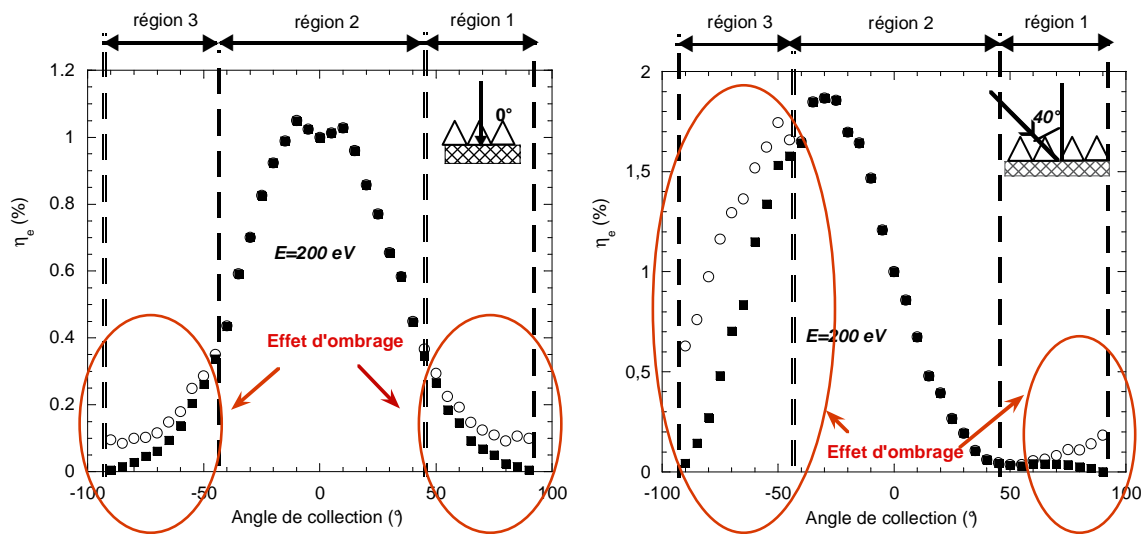


Figure II.58: phénomène d'ombrage obtenu sur les valeurs de η_e à 200 eV pour une surface de Si avec créneaux (ronds) sans ombrage et (carrés) avec ombrage pour une incidence normale (à gauche) et à 40° d'incidence (à droite)

Les figures II (59- 61) présentent les résultats de deux simulations Monte-Carlo : l'une réalisée sur une surface plane (MC1) et l'autre sur une surface rugueuse de silicium (MC1-SR) dont les paramètres des créneaux ont été définis comme ci-dessus. Les points expérimentaux obtenus par A. Jablonski et al [10] ont été ajoutés. Ces figures représentent

l'intensité de réflexion élastique en fonction des angles d'émission. Toutes les courbes sont normalisées à l'unité : à un angle d'émission de 20° pour l'incidence normale et à un angle d'émission de 0° pour les autres angles d'incidence.

Nous pouvons observer que l'intensité élastique est influencée significativement par la rugosité de surface du silicium. L'angle d'incidence du faisceau primaire joue un rôle important : l'effet le moins prononcé dû à la rugosité de surface est obtenu à incidence normale quelle que soit l'énergie primaire des électrons.

Notons un bon accord entre les résultats expérimentaux et la simulation Monte Carlo, en particulier pour des angles inférieurs à 40° . En effet, lorsque l'angle d'incidence augmente, une petite différence apparaît dans l'intervalle $[50^\circ \text{ à } 90^\circ]$ pour les angles d'émission. Cet écart peut être expliqué par le facteur d'ombrage défini dans la simulation. En effet, nous avons considéré que les électrons qui interagissent avec le créneau voisin sont tous perdus indépendamment de leur parcours à l'intérieur de celui-ci. Nous observons de ce fait que l'effet de rugosité augmente avec l'énergie primaire.

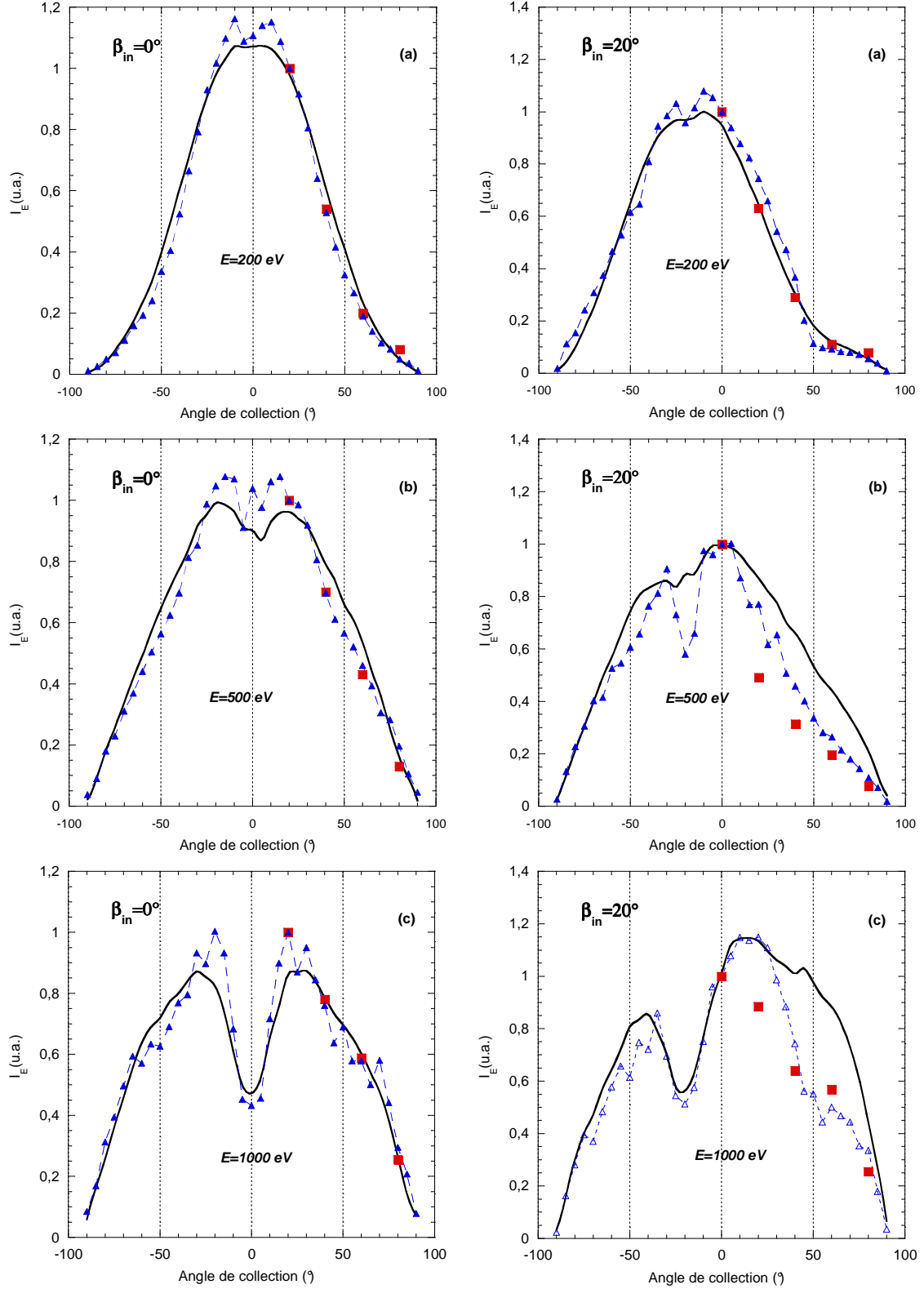


Figure II.59: variations de l'intensité élastique en fonction des angles de collection à incidence normale (à gauche) et à 20° d'incidence (à droite) pour une énergie de (a) 200 eV, (b) 500 eV, (c) 1000 eV. (Carré) points expérimentaux [10]. (Ligne) résultats MC1 pour une surface plane. (triangles+pointillés) résultats MC1-SR pour une surface de Si

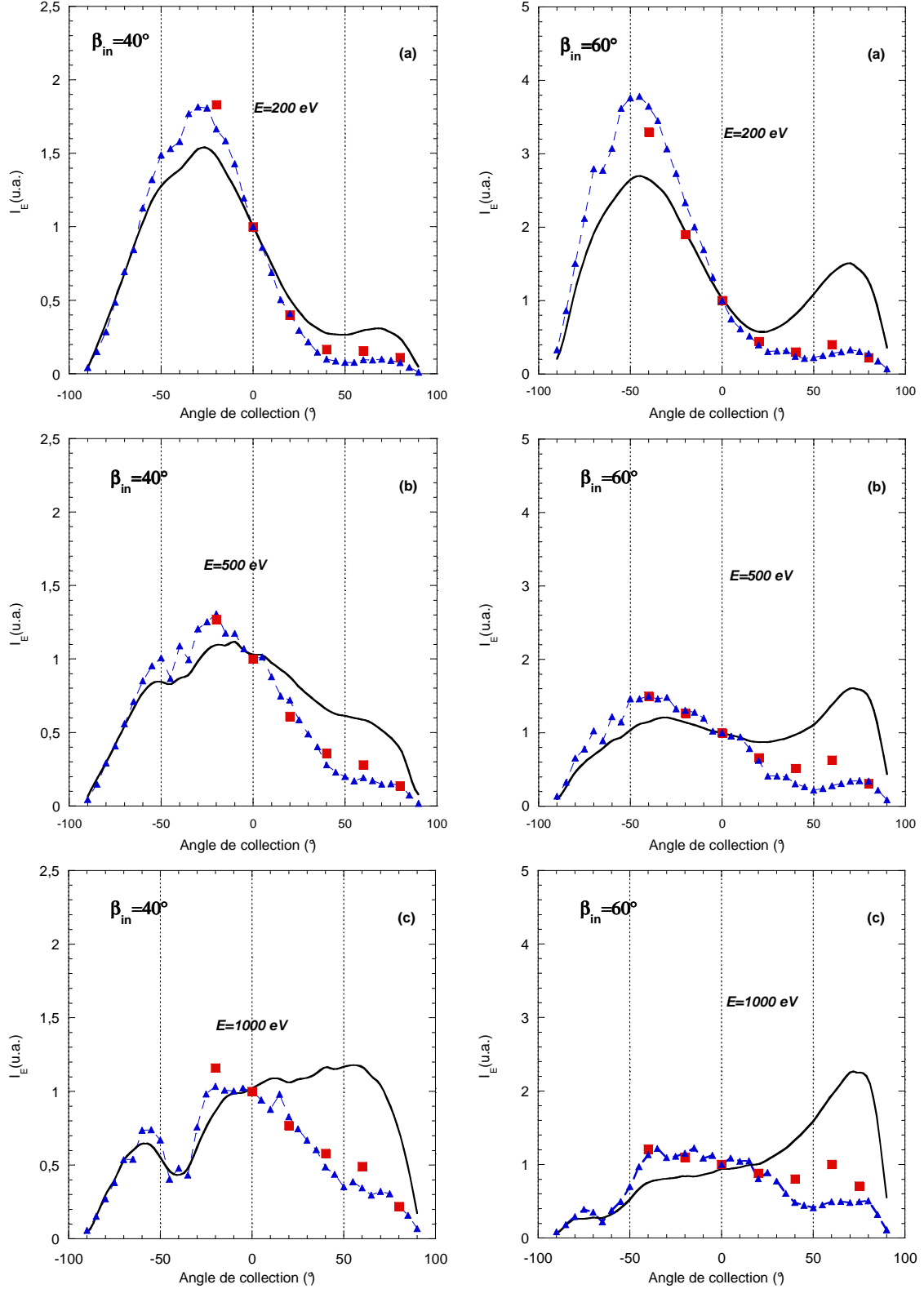


Figure II.60: variations de l'intensité élastique en fonction des angles de collection à 40° d'incidence (à gauche) et à 60° d'incidence (à droite) pour une énergie de (a) 200 eV, (b) 500 eV, (c) 1000 eV. (Carré) points expérimentaux [10]. (Ligne) résultats MC1 pour une surface plane. (Triangles+pointillés) résultats MC1-SR pour une surface de Si

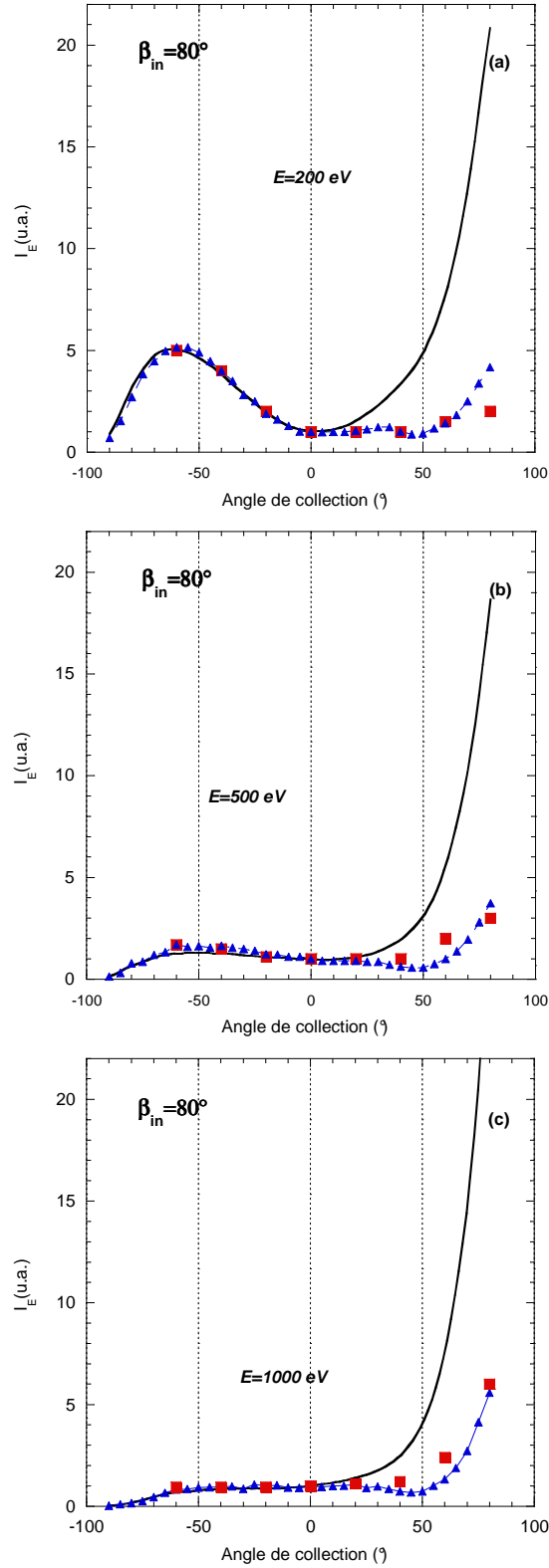


Figure II.61: variations de l'intensité élastique en fonction des angles de collection à 80° d'incidence pour une énergie de (a) 200 eV, (b) 500 eV, (c) 1000 eV. (Carré) points expérimentaux [10]. (Ligne) résultats MC1 pour une surface plane. (Triangles+pointillés) résultats MC1-SR pour une surface de Si

Nous avons présenté ici les premiers résultats obtenus sur une surface rugueuse de silicium. Nous pouvons aisément imaginer que les différentes surfaces non planes ont toutes leur propre spectre élastique. L'effet de la rugosité de surface dépend pour beaucoup de l'élément composant la surface. A l'aide d'un bon détecteur, il sera possible de déterminer l'effet de la structure de la surface et donc d'en tirer des informations sur sa rugosité.

En conclusion, la simulation Monte Carlo décrivant le parcours des électrons élastiques dans la matière, combinée avec une description géométrique de la rugosité de surface, s'est avérée très intéressante. Nous avons pu en effet montrer que pour certaines conditions expérimentales, le coefficient de réflexion élastique est influencé par la structure de la surface. En effet, lorsque la surface est rugueuse à l'échelle micrométrique, l'effet de la rugosité augmente avec l'angle d'incidence et l'énergie du faisceau primaire. Les images 3D nous ont permis d'expliquer qualitativement les résultats obtenus

II.3.4 Précisions sur le nombre de diffusions élastiques simples et multiples

Dans ce paragraphe, notre intention est d'étudier et préciser le modèle basé sur une simple rétrodiffusion élastique de l'électron.

B. Gruzza [51-6] a considéré que le cheminement des électrons dans un échantillon est une succession de rencontres et de traversées de plans atomiques identiques parallèles à la surface. Considérant l'intensité primaire I_p , l'intensité élastique après deux passages d'une monocouche est égale à $\alpha^2 I_p$ ou α est l'atténuation par une monocouche du substrat du courant d'électrons. Ce modèle est valable si l'on considère que la majorité des électrons primaires ne font qu'une seule interaction élastique.

Dans le MC1, il est possible d'extraire le nombre d'électrons ayant en un seul événement élastique et le nombre d'électrons ayant fait deux ou plusieurs diffusions élastiques. La figure II.62 présente ces résultats ainsi que l'évolution de η_e total obtenu pour une diffusion multiple. Ces trois courbes sont obtenues par simulation MC1 pour un substrat d'argent et de silicium à incidence normale.

On constate que l'évolution de la courbe du modèle d'une simple rétrodiffusion élastique de l'électron suit l'évolution de la courbe obtenue en diffusion multiple. On remarque aussi une simple proportionnalité entre ces deux courbes, contrairement à la courbe obtenue pour plusieurs diffusions élastiques. En effet celle-ci a une forme plus linéaire, donc toute l'information de la diffusion élastique totale est contenue dans la diffusion simple, ceci quelque soit le substrat.

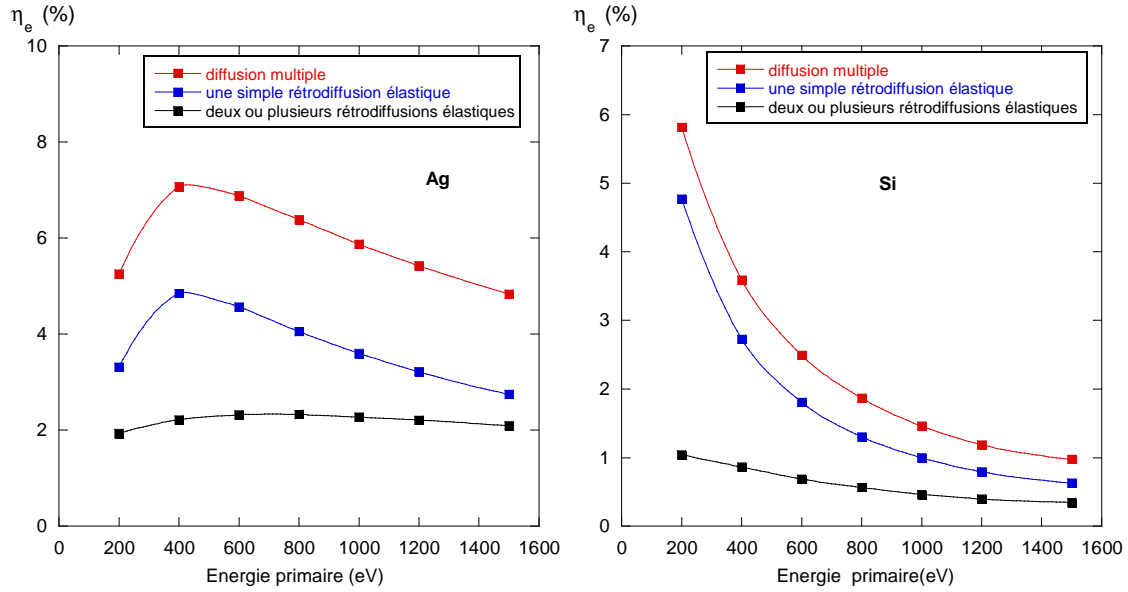


Figure II.62 : les pourcentages de coefficient total de réflexion élastique pour l'argent (a) et le silicium (b) obtenus par simulation MC1, après une seule rétrodiffusion élastique et après plusieurs diffusions élastiques en fonction de l'énergie primaire

II.3.5 Précisions complémentaires à propos du tirage du libre parcours élastique

La simulation MC1 a un inconvénient, puisque elle est basée sur la comparaison des parcours élastique et inélastique dans la matière, ce qui nous oblige de faire un choix pour déterminer la nature de l'interaction. Cette comparaison globalise les phénomènes physiques mis en jeu dans la matière, notamment la diffusion élastique avec les centres diffuseurs et les chocs inélastiques avec les électrons libres.

Rappelons l'équation du parcours moyen élastique λ_e :

$$\lambda_e = \frac{1}{\sigma_T N_A} \quad (\text{II.64})$$

avec σ_T : section différentielle totale de diffusion élastique ;
 N_A : densité des atomes/ \AA^3 .

Le libre parcours moyen élastique est calculé dans un volume de densité atomique N_A . Le calcul de la distance élastique est effectué aussi dans un volume N_A qui permet par la suite de prédire la nature des chocs par comparaison avec le parcours moyen inélastique, cela implique automatiquement un mélange des deux phénomènes physiques cités précédemment.

On considère que le chemin parcouru possède une longueur moyenne $\langle l_e \rangle$.

La figure II.63 représente la moyenne du tirage de la distance élastique $\langle l_e \rangle$ pour deux éléments différents (silicium et argent) dans une gamme d'énergie allant de 200 eV à 1500 eV. On remarque que cette moyenne $\langle l_e \rangle$ à 200 eV pour le silicium dépasse la première

monocouche et à une énergie de 1000 eV, l'électron va jusqu'à la troisième couche. Pour l'argent à partir de 400 eV, la majorité des électrons atteignent la deuxième monocouche.

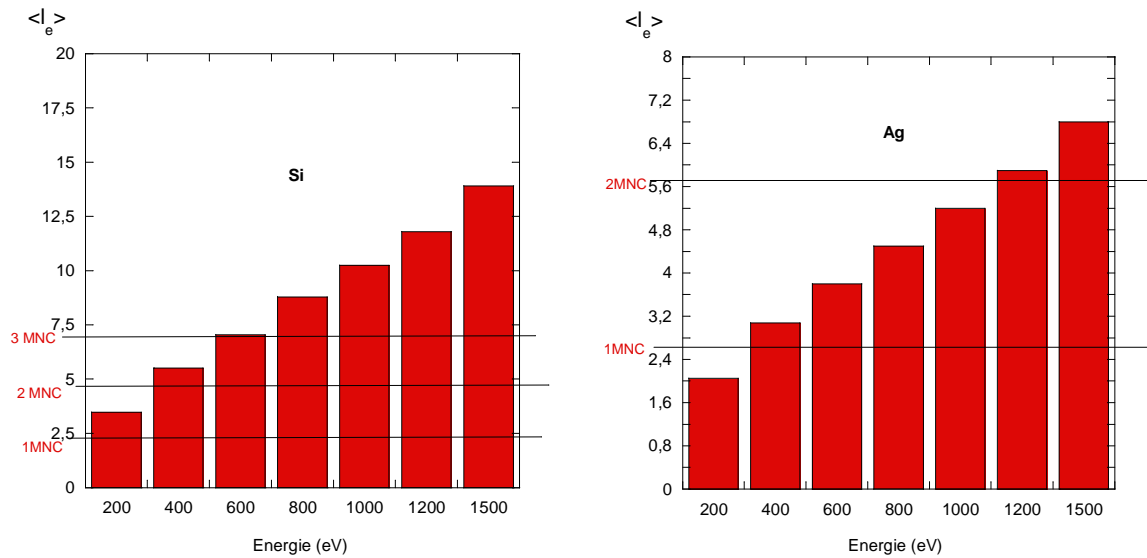


Figure II.63 : représentation de la moyenne du tirage du parcours élastique pour deux éléments différents (Ag et Si) en fonction de l'énergie de l'électron

Par ailleurs, il est intéressant de proposer une étude phénoménologique différente dans une approche plus fine des phénomènes permettant de mieux séparer la diffusion élastique avec les centres diffuseurs et le choc inélastique avec les électrons qui est la réalité physique du cheminement des électrons dans la matière.

La prise en compte de la densité d'empilement des couches atomiques est une conséquence de la précision du modèle. Pour cela, une nouvelle simulation sera développée (MC2) dans le chapitre suivant, prenant en compte l'empilement de plans atomiques et les effets de surface.

Conclusions

Dans ce chapitre nous avons étudié la diffusion élastique, le but a été de mieux comprendre tous les phénomènes intervenant dans la spectroscopie EPES. Pour cela, Nous avons développé une simulation Monte-Carlo originale basée sur le cheminement des électrons dans la matière.

Grâce à la simulation MC1, nous avons pu démontrer l'extrême sensibilité de la méthode EPES, en soulignant :

- l'importance de la rugosité de la surface à une échelle micrométrique sur les mesures expérimentales. L'effet de la rugosité augmente avec l'angle d'incidence et l'énergie primaire. Ces méthodes d'analyses sont appropriées pour observer les effets de rugosité des surfaces ;
- l'intérêt de la spectroscopie du pic élastique (EPES) pour la détermination de la composition superficielle de différentes structures. En effet, à faible énergie primaire, nous avons démontré qu'environ 80% des électrons proviennent de la première couche atomique (voir l'étude des dépôts d'or sur les substrats d'argent et de cuivre) ;
- la possibilité de déterminer la courbe de transmission de l'analyseur HSA.

Références bibliographiques

- [1] G. Gergely, *Surf. Interf. Anal.* 3 (1981) 201.
- [2] G. Gergely, *Vacuum* 33 (1983) 89.
- [3] G. Gergely, *Scanning* 8 (1986) 203.
- [4] A. Jablonski, J. Gryko, J. Kraaer, and S. Tougaard, *Phys. Rev. B* 39 (1989) 61.
- [5] A. Jablonski, P. Jiricek, *Surf. Sci.* 413 (1998) 42–54.
- [6] B. Gruzza, C. Pariset, *Phys. Scrip.* 39 (1989) 508-512.
- [7] A. Dubus, A. Jablonski, S. Tougaard, *Prog. Surf. Sci.* 63 (2000) 135-175.
- [8] B. Gruzza, C. Robert, L. Sfaxi, L. Bouzaiene, F. Hassen, H. Maaref, *Mater. Sci. Eng. C* 21 (2002) 237-240.
- [9] S. Chelda, C. Robert-Goumet, B. Gruzza, L. Bideux, G. Monier, *Surf. Sci.* 602 (2008) 2114-2120.
- [10] A. Jablonski, K. Olejnik, J. Zemek, *Electron spect. Related. Phen.* 152 (2006) 100-106
- [11] M. Born, *Zts. f. Phys.*, XXXVIII. (1926) p 807
- [12] M. L. de Broglie, *J. Phys. Radium, Vol. 8* No. 5 (1927) 225.
- [13] R. A. Bonham, T. G. Strand, *J. Chem. Phys.*, 39 (1963) 2200-2204.
- [14] H. Faxen, J. Holtsmark, *Zts. f. Phys.*, XXXV, (1927) p 307.
- [15] E. Bauer, *J. Vac. Sci. Technol.* 7 (1970) 3.
- [16] W.E. Milne, *Numerical Solution of Differential Equation*, New York : Wiley 1953.
- [17] M. Fink, J. Ingram, *At. Data. Nucl. Data Tables* 4 (1972)129.
- [18] <http://www.bash-linux.com/unix-man-random-francais.html> (janvier 2010).
- [19] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, *Surf. Interf. Anal.* 21 (1993) 165.
- [20] A. Jablonski, J. Zemek, *Surf. Sci.* 600 (2006) 4464-4474.
- [21] L. Kover, J. Toth, D. Varga, B. Lesiak, A. Jablonski, *Surf. Sci.* 507–510 (2002) 895–899
- [22] B. Gruzza, C. Robert, L. Bideux, B. Peuchot, A. Jablonski, *J. Surf. Anal.* 5 (1999) 90-93
- [23] A. Jablonski, *Surf. Sci.* 151 (1985) 166-182.
- [24] M. Krawczyk, A. Jablonski, L. Zommer, J. Toth, D. Varga, L. Kover, G. Gergely, M. Menyhard, A. Sulyok, Z. Bendek, B. Gruzza, C. Robert, *Surf. Interf. Anal.* 33 (2002) 23-28.
- [25] M. Krawczyk, L. Zommer, J.W. Sobczak, A. Jablonski, M. Petit, C. Robert-Goumet, B. Gruzza, *Surf. Sci.* 566-568 (2004) 856 – 861.
- [26] D. Varga, L. Kover, J. Toth, K. Tokesi, B. Lesiak, A. Jablonski, C. Robert, B. Gruzza, L. Bideux, *Surf. Interf. Anal.* 30 (2000) 202-206.

- [27] Standard E673, Annual Book of the ASTM Standards, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 1998, Vol. 3.06.
- [28] E.D. Palik, G. Ghosh (Eds.), Handbook of Optical Constants of Solids, *Academic Press, New York*, 1997.
- [29] C. J. Powell, A. Jablonski, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 28 (1999)19.
- [30] A. Jablonski, C. J. Powell, *J. Vac. Sci. Tech. A.* 21 (2003) 274.
- [31] C. J. Powell, A. Jablonski, NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database (SRD 71)Version 1.1, U.S. Department of Commerce, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland, 2000.
- [32] A. Jablonski, P. Mrozek, G. Gergely, M. Menyhard, A. Sulyok, *Surf. Interf. Anal.* 6 (1984) 291
- [33] M. P. Seah, W. A. Dench, *Surf. Interf. Anal.* 1 (1979) 2.
- [34] J. C. Ashley, J. Electron, *Spectrosc. Relat. Phenom.* 46 (1988) 199.
- [35] J. C. Ashley, J. Electron, *Spectrosc. Relat. Phenom.* 50 (1990) 323.
- [36] D. R. Penn, *Phys. Rev. B* 35 (1987) 482.
- [37] C. J. Powell, *Surf. Interf. Anal.* 7 (1985) 263.
- [38] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, *Surf. Interf. Anal.* 11 (1988) 577.
- [39] S. Tougaard, J. Kraaer, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 1651.
- [40] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, *Surf. Interf. Anal.* 17 (1991) 911.
- [41] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, *Surf. Interf. Anal.* 17 (1991) 927.
- [42] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, *Surf. Interf. Anal.* 20 (1993) 77.
- [43] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, *Surf. Interf. Anal.* 25 (1997) 25.
- [44] R. Schmid, K.H. Gaukler. H. Seiler, *Scanning Electron Microscopy* 11 (1983) 501-509.
- [45] Luc Bideux. Thèse de Docteur de l'Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand II, N° d'ordre 6095 (1994).
- [46] E. H. Bas, U. Banning, P. Kellersurf, *J. Vac. Sci. Technol.* 9 (1972) 306.
- [47] A. E. Hushes, C. L. Philips, *Surf. Interf. Anal.* 4 (1982) 220.
- [48] M. P. Seah, *Surf. Interf. Anal.* 9 (1986) 85.
- [49] J. Osterwald. M. Sagurton, P. J. Orders, C. S. Fadley, B.D Friedman. *J. Elect. Aspect.* 48 (1989) 55.
- [50] B. Gruzza, P. Bondot, A. Porte, C. Jardin, G. Gergely, *Acta. Phys. Polonica A.* 81 (1992) 159-164.
- [51] Bernard Gruzza. Thèse de Docteur es Sciences physiques de l'Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand II, N° d'ordre 389 (1987).

- [52] B. Barbaray, J. P Contour, G. Mouvier, *Surf. Interf. Anal.* 5 (1977) 413.
- [53] Sandrine Merle. Thèse de Docteur de l'Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand II, N° d'ordre D.U. 244 (1999).
- [54] W. Wallauer, Th. Fauster, *Surf. Sci.* 331(1995) 731–735.
- [55] Panneton, P. L'Ecuyer, and M. Matsumoto, ``Improved Long-Period Generators Based on Linear Recurrences Modulo 2'', *ACM Transactions on Mathematical Software*, 32, 1 (2006), 1-16.
- [56] L'Ecuyer, P. and Simard, R. 2002. *A Software Library in ANSI C for Empirical Testing of Random Number Generators*.
- [57] NIST Electron Inelastic-Mean-Free-Path Database, Standard Reference Database 64, Version 3.1. Nat. Inst. Standards Technology, Gaithersburg, MD, 2003.

CHAPITRE III

NOUVELLE SIMULATION MC2 ASSOCIÉE À LA SPECTROSCOPIE DES ÉLECTRONS RÉTRODIFFUSÉS ÉLASTIQUEMENT (E.P.E.S) ADAPTÉE À L'ÉCHELLE NANOMÉTRIQUE

III.1 Probabilités d'excitations de surface

III.2 Description de la nouvelle méthode de simulation (MC2)

III.3 Résultats obtenus par la simulation MC2

III.4 Applications de la simulation MC2

Introduction

Dans cette partie, nous proposons une nouvelle approche pour simuler l'EPES et pour calculer le pourcentage η_e des électrons réfléchis élastiquement par la surface d'un échantillon. Cette modélisation prend en compte les effets de surface (i.e plasmons de surface), et l'arrangement des atomes dans le substrat. Des simulations ont été réalisées pour trois indices monocristallins (100), (110) et (111) et pour quatre matériaux composés d'atomes de numéros atomiques différents (Au, Ag, Cu, et Si).

Ce chapitre s'articule en trois parties :

1. la première est consacrée à l'état de l'art et à une discussion sur la détermination de la probabilité d'excitation de surface notamment sur la détermination du paramètre d'excitation de surface (SEP) par différentes méthodes ;
2. en seconde partie nous présentons, la théorie et le programme de simulation MC2 ainsi que les résultats obtenus pour ces quatre échantillons ;
3. dans la troisième partie deux applications de cette simulation ont été développées :
 - la première consiste à proposer une formule simple pour calculer le pourcentage du coefficient de réflexion élastique η_e pour des électrons entrants dans un analyseur RFA. Un des objectifs est de pouvoir interpréter les mesures EPES sans l'appui d'un programme informatique ;
 - la seconde est l'étude des structures poreuses de tailles nanométriques. Comme précisé au chapitre 1, nous avons réalisé des trous de manière structurée sur une surface de silicium. Une comparaison des résultats expérimentaux EPES sur ces surfaces poreuses, avec ceux de la simulation MC2-NP (*Monte Carlo des surfaces NanoPoreuses*) sera présentée.

III.1 Probabilités d'excitations de surface

Jusqu'à très récemment, les simulations MC décrivant le cheminement des électrons dans la matière ne tenaient pas compte des excitations de surface. Il s'avère que l'étude des interactions électrons/surface est essentielle pour interpréter les résultats obtenus en spectroscopies électroniques AES, XPS et EPES. Ces excitations de surface sont dues à l'existence de la surface c'est-à-dire à la rupture du matériau volumique. Un électron se déplaçant au voisinage d'une surface engendre une distribution de champs électriques, ce qui produit une résonance des électrons faiblement liés à l'état solide. Cette excitation collective

des électrons cause une dissipation en énergie des électrons traversant la surface. Ces excitations de surface ont été prédites par Ritchie [1] et vérifiées expérimentalement par Powell et Swan [2,3], et sont essentiellement constituées de plasmons de surface.

Ces plasmons peuvent être générés par les électrons incidents arrivant sur la surface mais aussi par les électrons sortant de la surface. Ce double passage de la surface est à prendre en compte lors de l'interprétation des résultats obtenus en EPES. C'est dans ce but que nous présentons tout d'abord un état de l'art sur ce paramètre d'excitation de surface que nous commenterons et discuterons en comparant les différentes théories.

Gruzza et al [4] ont été parmi les premiers à proposer un formalisme du processus de perte de surface en prenant en compte les plasmons de surface comme effet principal. A partir des spectres expérimentaux enregistrés à haute résolution avec un analyseur hémisphérique d'électrons (HSA), les auteurs ont démontré que le rapport entre la surface du pic de plasmon (N_s) et la surface du pic élastique (N_0) peut s'écrire :

$$\frac{N_s}{N_0} = \frac{P_{\beta_{in}}(E)}{1 - P_{\beta_{in}}(E)} + \frac{P_{\beta_{out}}(E)}{1 - P_{\beta_{out}}(E)} \quad (\text{III.1})$$

Avec β_{in} et β_{out} : les angles d'incidence et de sortie des électrons par rapport à la normale à la surface.

$P_{\beta_{in}}$ et $P_{\beta_{out}}$ sont respectivement les probabilités d'excitations des plasmons de surfaces aux angles β_{in} et β_{out} . Ces deux probabilités peuvent être écrites en fonction de P_{0° : probabilité d'excitation de plasmon de surface à un angle de 0° telle que [5]:

$$P_{\beta}(E) = \frac{P_{0^\circ}(E)}{\cos \beta} \quad (\text{III.2})$$

A partir de ce formalisme, la probabilité qu'un électron traverse la surface sans perte d'énergie peut s'écrire :

$$^0P_{\beta}(E) = 1 - P_{\beta}(E) \quad (\text{III.3})$$

Cette formule est valable dans la gamme des angles 0° - 75° . Pour des angles supérieurs à 75° , il est clair que l'expression (III.2) n'est plus valable parce que la probabilité doit au plus être égale 1 comme valeur limite. En conséquence, il faudra trouver une formule adaptée pour les grands angles β . De plus dans ce travail [4] l'utilisation des probabilités de perte en surface est utilisée à bon escient pour établir une théorie de l'EPES sur des corps purs ou binaires. Nous reviendrons en détail dans la suite de ce mémoire.

Ensuite et depuis les années 1990, de nombreux travaux ont été publiés concernant le phénomène d'excitation de surface. Citons les principaux :

- Chen et al [6] ont comparé les intensités de spectres obtenus par spectroscopie du pic élastique (EPES) à celles calculées à l'aide de simulations informatiques basées sur une méthode de Monte Carlo. Pour des énergies inférieures à 200 eV, des différences entre théorie et expérience ont été observées, le nombre d'électrons réfléchis élastiquement étant inférieur au nombre théorique. Cet écart fut alors expliqué par le phénomène d'excitation de surface. D'autre part, Powell et Jablonski [7] dans le cadre de calculs des valeurs de libres parcours moyens inélastiques ont obtenu un écart important entre les valeurs des λ_i calculées théoriquement et expérimentalement. D'autres études ont démontré [8] que cet écart était dû notamment aux excitations de surface subies par les électrons traversant l'interface vide-solide.
- Par la suite, des recherches systématiques ont démarré pour déterminer cette quantité de pertes énergétique de surface. Chen [8,9], Kwei et al [10], Werner et al [11], Salma et al [12] ont proposé la définition d'un paramètre d'excitation de surface (SEP) afin de décrire les pertes d'énergie de surface. Récemment, Pauly et al [13-17] se sont basés sur les travaux de Tougaard et Yubero [18-21] pour calculer le SEP.

Pour des grands angles, Werner et al. [11,22,23] ont proposé une expression pour la probabilité d'excitation de surface pour différents matériaux à partir de l'équation d'Oswald [24]. Ces mesures étaient basées sur des enregistrements de spectres de réflexion de perte d'énergie d'électrons (REELS). Cette équation est de la forme :

$$P_{\beta}(E) = \frac{1}{0.173a_w \sqrt{E} \cos \beta + 1} \quad (\text{III.4})$$

où a_w est un paramètre dépendant du matériau, égal à 1.2, 2, 1.6 et 1.5 pour le silicium, le cuivre, l'argent et l'or, respectivement.

À notre avis, pour chaque électron individuel, beaucoup d'événements de perte ne peuvent coexister que lorsque le parcours dans la matière et en zone de surface, est vraiment important et correspond à de grands angles β . D'ailleurs la difficulté d'observation de pics de multiples pertes en spectroscopies EELS due à la faible probabilité de ces événements en est une preuve (n=3 ou 4). Ainsi, on ne peut pas vraiment mesurer la valeur moyenne de la variable aléatoire "nombre d'excitations de surface/électron", qui devrait être égale à la variance si on avait une distribution de Poisson.

Dans un même ordre d'idée, il a été proposé de décrire le processus de perte d'énergie comme un processus statistique ayant une loi de distribution. M. Vicanek [25] précise que si on considère un grand nombre d'électrons, la résultante de la distribution des effets de surface suivra un processus stochastique de Poisson.

Lors d'un long parcours en zone superficielle, on peut écrire la probabilité de n successives excitations de surface induites par un électron dans ce processus stochastique. Cette probabilité a été introduite par Chen [9] :

$${}^n P_{\beta}(E) = \left(P_{\beta}^{CH}(E) \right)^n \frac{\exp\left(-P_{\beta}^{CH}(E)\right)}{n!} \quad (\text{III.5})$$

$P_{\beta}^{CH}(E)$ représentant statiquement le nombre moyen d'excitations de surface, appelé actuellement le Paramètre d'Excitation de Surface (SEP). Il faut bien noter que $P_{\beta}^{CH}(E)$ est différent de $P_{\beta}(E)$ défini par l'équation (III.2).

La probabilité pour qu'un électron traverse la surface sans aucune excitation de surface est donnée par $n=0$ soit :

$${}^0 P_{\beta}(E) = \exp\left(-P_{\beta}^{CH}(E)\right) \quad (\text{III.6})$$

Chen [8,9] a pu déterminer des valeurs du paramètre d'excitation de surface à partir de l'expression suivante :

$$P_{\beta}^{CH}(E) = \frac{a_{CH}}{\sqrt{E} \cos \beta} \quad (\text{III.7})$$

a_{CH} est un facteur dépendant du matériau, égal à 2.5, 2.45, 2.34 et 3.06 pour le silicium, le cuivre, l'argent et l'or respectivement.

D'une manière générale on voit bien l'influence de l'énergie E des électrons, la probabilité d'excitation $P_{\beta}^{CH}(E)$ est plus forte à basse énergie.

III.1.1 Nombres d'excitations de surface

Dans cette partie de notre exposé, nous focalisons notre intérêt sur le nombre d'interactions inélastiques que subissent les électrons lors d'un seul passage dans la zone de surface (nombres d'excitations de surface). A partir de l'équation III.5, on peut calculer ce nombre en choisissant deux angles d'incidence différents (0° et 70°).

Les figures III.1 (a) (c) et (e) montrent les variations de ${}^n P_{0^\circ}(E)$ en fonction de l'énergie primaire de l'électron (200-1000 eV) pour l'or, l'argent et le silicium à incidence normale ($\beta_{in}=0^\circ$).

${}^1 P$, ${}^2 P$ et ${}^3 P$ représentent les probabilités pour qu'un électron fasse une, deux ou trois excitations de surface. Quelles que soient les énergies des électrons primaires, on remarque que les probabilités ${}^2 P$ et ${}^3 P$ sont négligeables devant ${}^1 P$.

Ces mêmes probabilités sont indiquées sur les figure III.1 (b), (d) et (f), mais avec un angle d'incidence de 70° du faisceau d'électrons. On peut observer une petite augmentation des pertes secondaires essentiellement d'ordre deux et à basse énergie. On peut conclure que les pertes de surface augmentent avec l'angle d'attaque des électrons primaires. Ce qui est normal car le parcours des électrons primaires se trouve augmenté également.

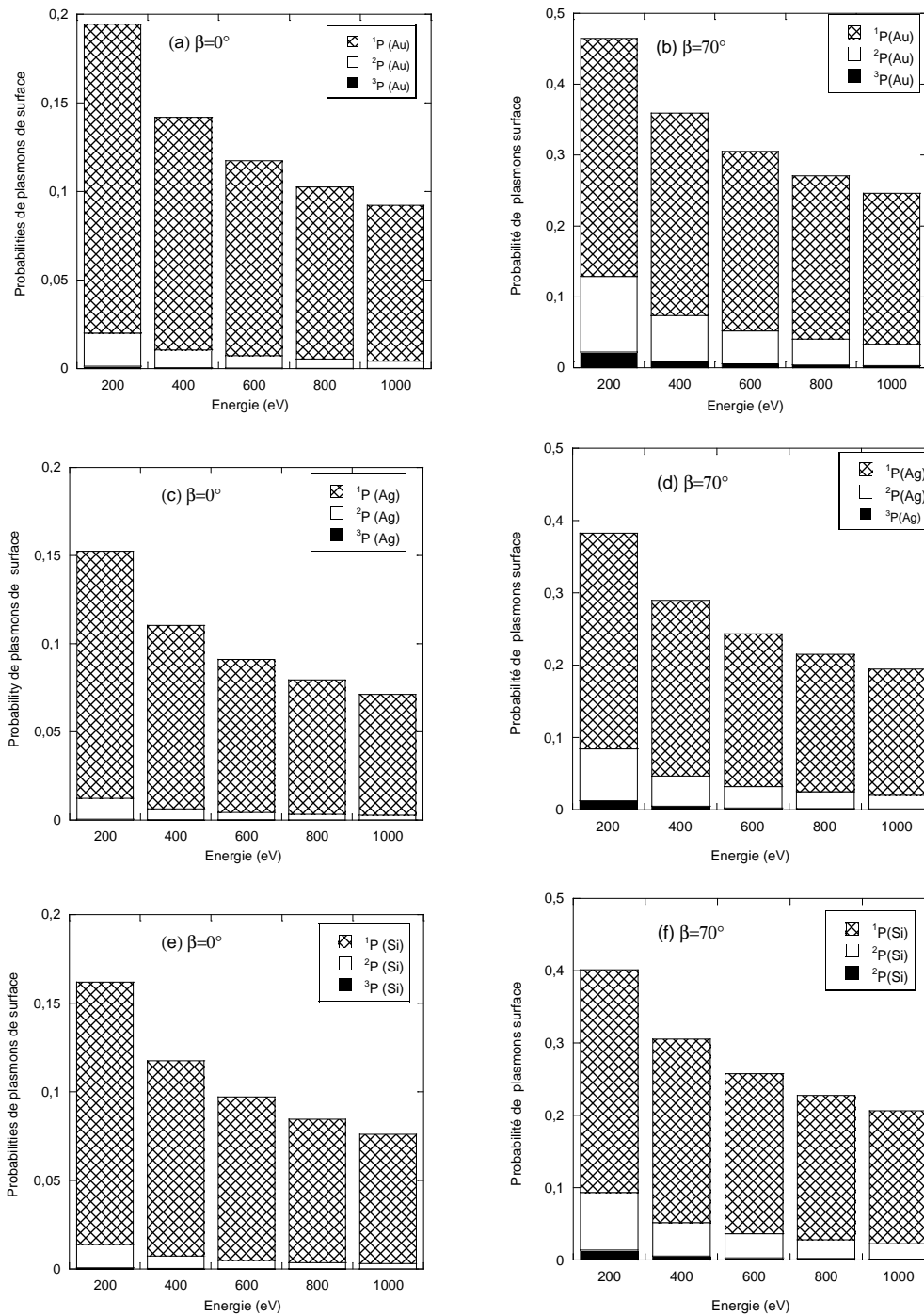


Figure III.1 : dépendance énergétique des probabilités de pertes d'énergie de la surface calculées pour l'or, l'argent et le silicium à 0° (à gauche) et à 70° (à droite). 1P , 2P et 3P sont les probabilités d'événements multiples

III.1.2 Définition de la zone de surface

La définition de zone de surface est un paramètre essentiel pour l'étude des pertes de surface. Plusieurs études ont été menées pour estimer l'épaisseur de cette zone de surface par différentes méthodes [26-29]. Notre idée est de considérer l'électron comme une particule obéissant aux lois de la mécanique quantique. Il est alors possible de calculer la zone où l'électron peut faire une interaction inélastique à l'aide du principe d'Heisenberg, l'incertitude de sa position peut être obtenue par [30] :

$$\left. \begin{array}{l} \Delta p \cdot \Delta x \geq \hbar \\ \Delta E > \frac{\Delta p^2}{2m} \end{array} \right\} \rightarrow \Delta x > \frac{\hbar}{\sqrt{2m\Delta E}} \quad (\text{III.8})$$

m , p et E étant respectivement la masse, la vitesse et l'énergie des électrons.

Généralement, l'incertitude sur l'énergie cinétique des électrons émis par le canon à électrons est $\Delta E = \pm 0.5 \text{ eV}$, on obtient alors $\Delta x \approx 2.8 \text{ \AA}$. Ce qui implique que tous les effets de surface sont confinés dans une région d'épaisseur d'environ $2\Delta x = 5.6 \text{ \AA}$.

Avec l'approche par la théorie diélectrique, en moyenne l'épaisseur t_s de la région de surface où les électrons peuvent perdre de l'énergie a été estimée par Vicanek [25]. Dans un cas d'un substrat d'aluminium, elle est donnée par :

$$t_s = 0.183\sqrt{E} (\text{\AA}) \quad (\text{III.9})$$

où E est l'énergie primaire des électrons.

Ainsi pour une énergie $E = 1 \text{ keV}$, la région de surface est estimée à : $t_s = 5,7 \text{ \AA}$.

Les deux théories donnent des résultats identiques reflétant bien une conséquence de la dualité onde – corpuscule. De plus, les résultats sont en bon accord avec ceux publiés par Chen et Kwei [8,31].

Dans notre simulation informatique nous avons introduit les pertes énergétiques de surface considérant le processus de plasmon de surface comme effet principal, sur la base des valeurs publiés par Chen [8]. Nous avons aussi admis que tous les processus de pertes énergétiques de surface sont confinés dans la région juste à la rupture de la matière ou légèrement en avant. Globalement elle correspond à une distribution $\delta(z)$ de Dirac.

La figure III.2 représente notre approche permettant de définir la zone des pertes de surface, tout en considérant l'incertitude de position $2\Delta x$.

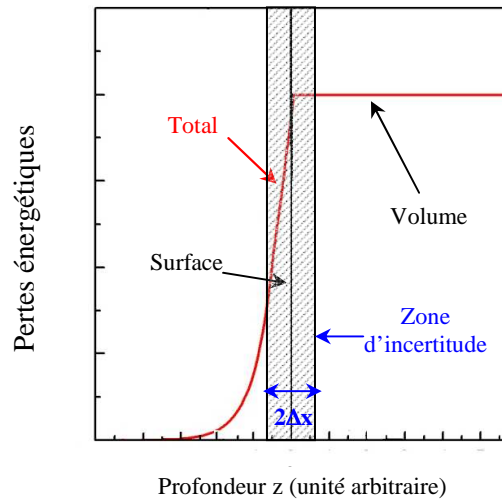


Figure III.2 : représentation de la zone de confinement des pertes de surface

III.1.3 Probabilités pour qu'un électron traverse la surface sans perte d'énergie

Les trois formalismes énoncés précédemment permettent de calculer la probabilité qu'un électron traverse la surface sans perte d'énergie. Nous allons comparer ces probabilités en traçant un graphique à trois dimensions en fonction de l'angle d'incidence β et de l'énergie primaire E des électrons. La figure III.3 représente les trois courbes correspondant aux différentes formules mathématiques III (3), (4), et (6) dans le cas d'un échantillon d'argent.

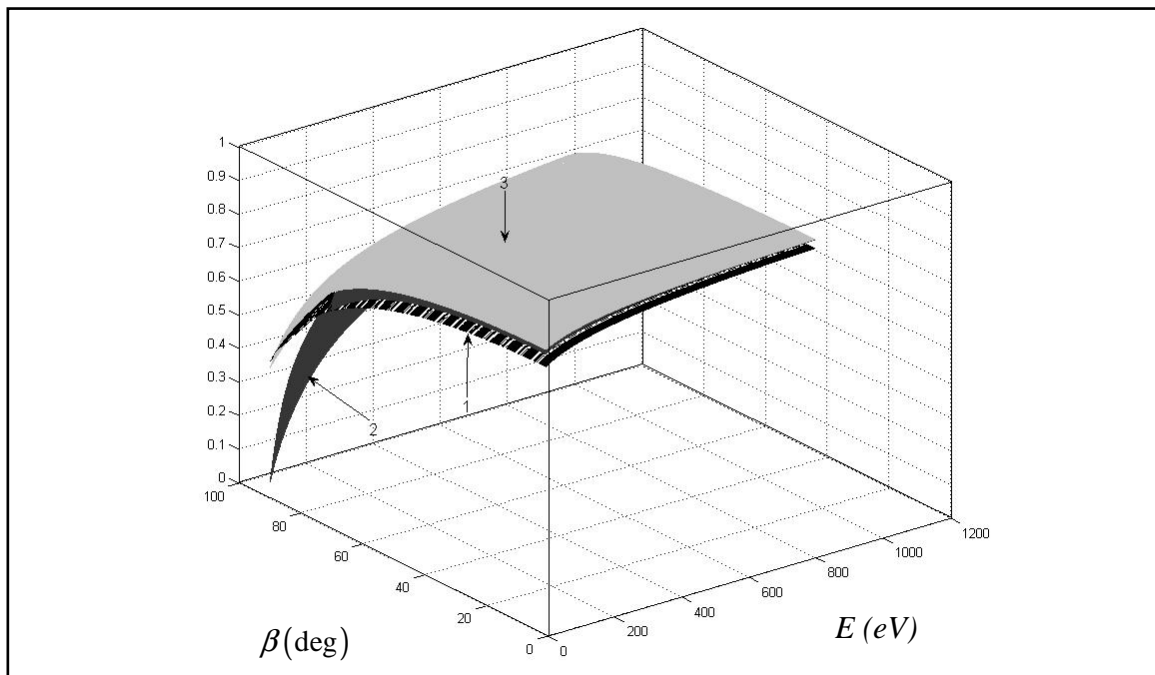


Figure III.3 : dépendance énergétique et angulaire de la probabilité de passage des électrons sans excitation de surface d'un échantillon d'argent. Les courbes 1,2,3 correspondent aux formules (III.3),(III.4) et(III.6)

La similitude des courbes permet de confirmer que les trois formules donnent des résultats équivalents concernant les probabilités d'excitation de surface. Des différences apparaissent seulement pour des grandes valeurs de β (supérieures à 75°).

III.1.4 Représentation graphique de la probabilité ${}^0P_\beta$ par un nomogramme

Le but de cette représentation est de trouver par simple lecture numérique directe ces probabilités qui sont des fonctions à variables multiples. Cette représentation permet aussi de remplacer des tableaux de valeurs et des calculs effectués à partir des formules mathématiques. Dans notre cas, on se propose de tracer un nomogramme qui décrit la formule

${}^0P_\beta(E) = e^{-\frac{a_{CH}}{\sqrt{E} \cos \beta}}$ (cf. fig III.4) en considérant un nomogramme à trois échelles [32], ce sont

des droites parallèles (a_{CH} , β). Pour tracer la droite du rapport $\frac{a_{CH}}{\cos \beta}$ il faut faire une

représentation par un monogramme d'addition, en prenant les logarithmes décimaux de ce ratio [33,34]. De la même manière, on va construire la deuxième partie de ce nomogramme en

considérant deux droites parallèles ($\frac{a_{CH}}{\cos \beta}$ et E) et enfin, on arrive à tracer l'axe ②,

permettant une lecture numérique directe des ${}^0P_\beta(E)$. Des indications spéciales sont également indiquées sur cette représentation pour un analyseur RFA avec $0 < \beta < 55^\circ$.

La lecture doit être faite en deux temps. Premièrement on choisit a_{CH} et l'angle β , et $\frac{a_{CH}}{\cos \beta}$ est

lu directement sur l'axe ①. De ce point, on trace une ligne droite vers la valeur de l'énergie cinétique E , ce qui donne le résultat final sur l'axe ②.

Exemple pour un échantillon d'argent : à une énergie des électrons égale à 2 keV, on trouve $P_0(2keV)=0.04$ dans la fenêtre de collection du RFA. On trouve aussi à un angle de 75° d'incidence $P_{75^\circ}(2keV)=0.25$.

Pour chaque substrat et chaque énergie, la valeur de ${}^0P_\beta$ est toujours comprise entre 0,04 et 0,48. Comme P_β est sensé être décrit dans le cadre d'une loi de Poisson, il correspond donc à un nombre moyen d'interactions de surface. Nous pouvons conclure que la plus grande valeur de fréquence doit être comprise entre 0 et 1. Ce qui confirme bien l'idée que le processus d'une seule excitation de surface est prédominant.

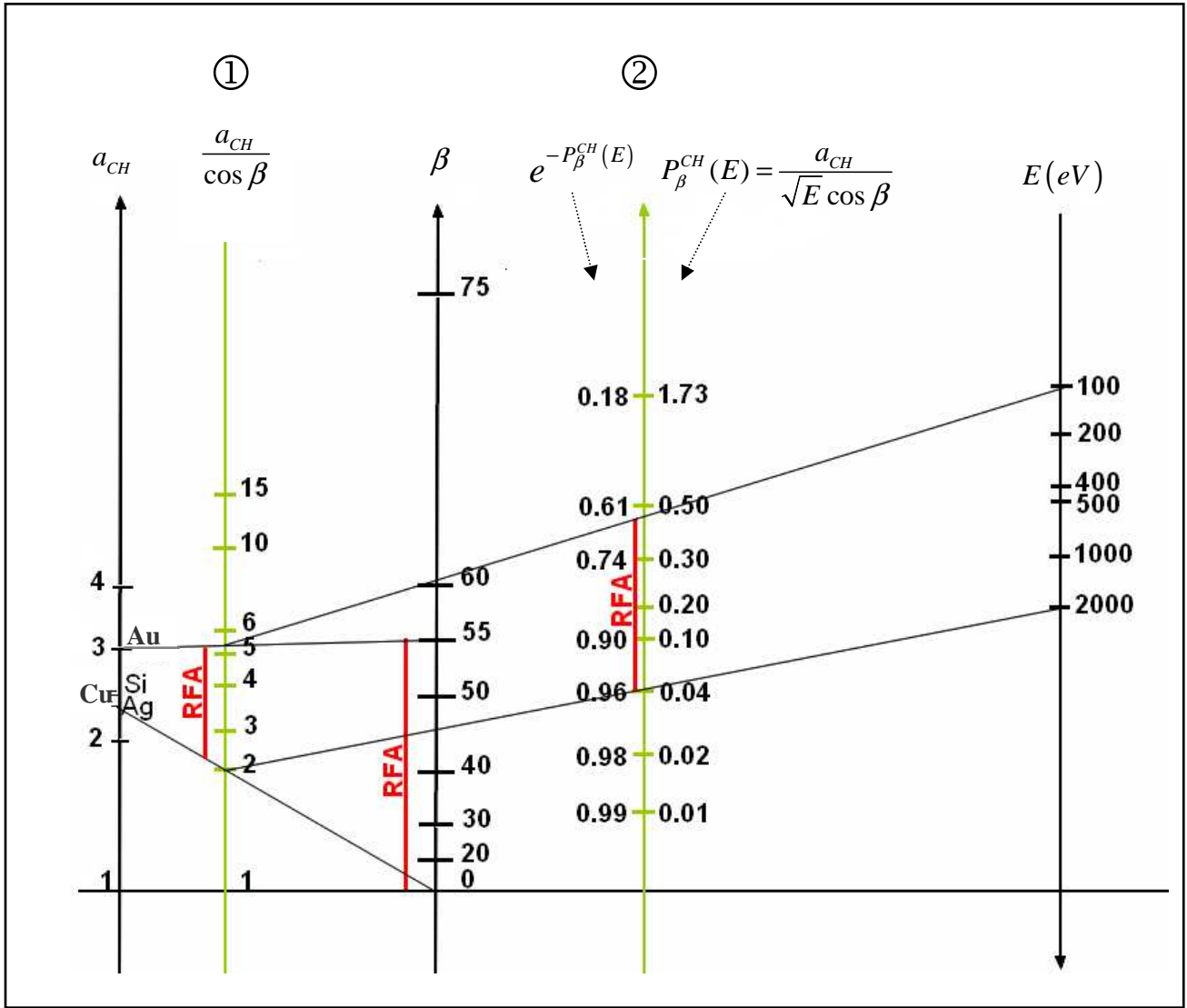


Figure III.4 : nomogramme de la probabilité d'excitation de surface ($^0P_\beta$) avec des indications particulières pour l'analyseur RFA ($0^\circ < \beta < 55^\circ$)

Considérant l'équation (III.7) nous pouvons également noter la relation d'approximation suivante :

$$e^{-\frac{a_{CH}}{\sqrt{E} \cos \beta}} \approx 1 - P_\beta^{CH}(E) \quad (\text{III.10})$$

valable jusqu'à un angle de 60° comme le montre l'axe ② mais toutefois bien utilisable pour l'appareil RFA.

Dans ce cas, on peut déduire que $P_\beta^{CH}(E) = P_\beta(E)$, ce qui permet de conclure à une similitude entre les différentes approches théoriques décrites précédemment.

Enfin comme ce nomogramme permet d'avoir le paramètre d'excitation de surface pour différents angles β et énergies E , il peut être utilisé pour décrire la figure III.3.

III.1.5 Remarques et discussions à propos du SEP

En spectroscopie du pic élastique ou de pertes d'énergies, l'angle β_{in} est fixé mais β_{out} peut prendre toutes les valeurs en raison du cheminement élastique de l'électron dans le matériau. D'un point de vue statistique, la corrélation n'existe pas entre l'entrée et la sortie, et le paramètre SEP doit être toujours lié à une seule traversée de la zone de surface. Seulement un facteur mathématique peut être introduit pour corriger les mesures des pics élastiques obtenus avec un analyseur directionnel [35].

Gergely et al [36] ont utilisé un facteur f_s défini par Tanuma [35] pour corriger l'intensité du pic élastique. Ils ont utilisé un échantillon de référence, le silicium, pour calculer le SEP de l'argent, le nickel, le cuivre, l'or et le germanium dans une gamme d'énergie allant de 0.2 à 2 keV. La détermination expérimentale du paramètre SEP à partir des spectres EPES est obtenue en mesurant le rapport des intensités des pics élastiques du substrat (I_{es}) et d'un échantillon de référence (I_{er}), on obtient :

$$\frac{I_{es}(E, \beta)}{I_{er}(E, \beta)} = \frac{I_{MCs}}{I_{MCr}} \frac{e^{-(P_{\beta_s}^{CH}(E))}}{e^{-(P_{\beta_r}^{CH}(E))}} \quad (\text{III.11})$$

avec I_{MCs} , et I_{MCr} qui sont les intensités élastiques obtenues par la simulation MC du substrat et de l'échantillon de référence respectivement. $e^{-(P_{\beta_s}^{CH}(E))}$ et $e^{-(P_{\beta_r}^{CH}(E))}$ représentent les facteurs de corrections d'excitation de surface du substrat et de l'échantillon de référence.

Ainsi on peut définir un facteur de correction f_s d'excitation de surface pour l'EPES par :

$$f_s = \frac{e^{-(P_{\beta_r}^{CH}(E))}}{e^{-(P_{\beta_s}^{CH}(E))}} \quad (\text{III.12})$$

et aussi un facteur f_c égal à : $f_c = \frac{I_{es}}{I_{er}} \frac{I_{MCr}}{I_{MCs}}$

tel que $f_s f_c = 1$ [35] : si l'écart entre le ratio de l'intensité mesurée et calculée est dû uniquement à l'excitation de surface.

Les auteurs ont calculé le SEP en se basant sur le modèle de Chen [8]. Cela permet de déduire directement le SEP de l'échantillon par :

$$P_{\beta_s}^{CH}(E) = P_{\beta_r}^{CH}(E) - \ln(f_c) = \frac{a_{CH}}{\sqrt{E}} \left(\frac{1}{\cos \beta_{in}} + \frac{1}{\cos \beta_{out}} \right) \quad (\text{III.13})$$

La valeur du SEP est utilisée dans une expression qui décrit un nombre réel sous forme d'une expression exponentielle (e^{-P_β}) cela a pour rôle d'atténuer l'intensité du pic élastique lors du passage des électrons dans la région de surface.

Mais dans d'autres travaux [13,37], le SEP (P_β) a été défini comme le rapport entre le pic de plasmon de surface (N_s) et le pic élastique (N_0). Cette définition ne peut être correcte. En ce qui concerne le pic de perte par plasmon de surface, on doit considérer deux contributions différentes. L'une est due à l'entrée du faisceau primaire et l'autre apparaît à la sortie des électrons rétrodiffusés élastiquement. En effet, si le faisceau incident attaque la surface sous un angle β_{in} , le faisceau réfléchi peut ressortir suivant l'angle β_{out} .

L'expression du pic élastique s'exprime donc :

$$N_0 = e^{-P_{\beta_{in}}(E)} \langle L \rangle e^{-P_{\beta_{out}}(E)} \quad (\text{III.14})$$

$\langle L \rangle$ étant le parcours moyen des électrons,

$e^{-(P_{\beta_{in}}(E))}$ et $e^{-(P_{\beta_{out}}(E))}$ représentent les facteurs de corrections d'excitation de surface du substrat.

De la même manière l'expression du pic de plasmon s'exprime aussi par la formulation suivante :

$$N_s = (1 - e^{-P_{\beta_{in}}(E)}) \langle L \rangle e^{-P_{\beta_{out}}(E)} + e^{-P_{\beta_{in}}(E)} \langle L \rangle (1 - e^{-P_{\beta_{out}}(E)}) \quad (\text{III.15})$$

On considère le parcours moyen $\langle L \rangle$ comme étant le même pour tous les électrons rétrodiffusés, en raison de la faible différence d'énergie cinétique des électrons. Le premier terme est le nombre d'électrons ayant subi une excitation de surface à l'entrée du faisceau primaire, et le second terme représente le nombre d'électrons ayant subi une excitation de surface lors de sa sortie de l'échantillon.

Nous pouvons écrire le rapport entre les quantités N_s et N_0 :

$$\frac{N_s}{N_0} = \frac{(1 - e^{-P_{\beta_{in}}(E)}) \langle L \rangle e^{-P_{\beta_{out}}(E)} + e^{-P_{\beta_{in}}(E)} \langle L \rangle (1 - e^{-P_{\beta_{out}}(E)})}{e^{-P_{\beta_{in}}(E)} \langle L \rangle e^{-P_{\beta_{out}}(E)}} \quad (\text{III.16})$$

Ainsi, après simplification on obtient:

$$\frac{N_s}{N_0} = e^{+P_{\beta_{in}}(E)} + e^{+P_{\beta_{out}}(E)} - 2 \quad (\text{III.17})$$

On voit que le SEP ne peut être défini par ce moyen là. A la limite si on considère l'approximation $e^{+P_\beta} = 1 + P_\beta + \frac{P_\beta^2}{2} + \dots$ (III.18)

ce rapport peut s'écrire:

$$\frac{N_s}{N_0} \approx P_{\beta_{in}}(E) + P_{\beta_{out}}(E) \quad (\text{III.19})$$

et alors cette équation représente la somme de deux SEP.

Mais quand P_β augmente (par exemple avec la direction du faisceau), la différence entre les formules (III.16) et (III.19) augmente, et les paramètres SEP théorique et expérimental diffèrent.

La méthode que l'on vient de décrire est valable quand les pics correspondant aux plasmons sont clairement observables. Mais quand est-il dans le cas contraire ? Dans cette optique Pauly et Tougaard [15-17] ont proposé une nouvelle méthode. Dans leurs travaux, ils proposent une comparaison entre le calcul tenant compte des excitations de surfaces et le calcul théorique de la diffusion d'électrons dans un milieu infini. La différence entre ces deux calculs permet d'avoir le SEP.

Ils ont proposé aussi une nouvelle définition du SEP : "le SEP est une probabilité d'excitation, pour un électron, due à la présence de la surface. Il est obtenu en comparant la situation où l'électron parcourt la même distance à l'intérieur d'un milieu infini".

Leur calcul est le suivant : le logiciel QUEELS permet le calcul de la section efficace de diffusion inélastique des électrons [$K_{eff}(E, \hbar\omega, x_0, \beta_{in}, \beta_{out})$], définie comme la probabilité moyenne lorsqu'un électron perd une énergie $\hbar\omega$ par unité de perte d'énergie et par unité de longueur du chemin parcouru à l'intérieur du solide. La détermination de la moyenne de K_{eff} par unité de longueur du chemin d'électron conduit à l'obtention de la section efficace totale de diffusion inélastique $K_{SC}(E, \hbar\omega, \beta_{in}, \beta_{out})$ [38] :

$$K_{sc}(E, \hbar\omega, \beta_{in}, \beta_{out}) = \frac{\int_0^\infty Q(E, x, \beta_{in}, \beta_{out}) K_{eff}(E, \hbar\omega, x_0, \beta_{in}, \beta_{out}) dx}{\int_0^\infty Q(E, x, \beta_{in}, \beta_{out}) dx} \quad (III.20)$$

avec Q représentant la probabilité d'avoir une seule diffusion inélastique [18],

D'autre part on peut associer à K_{SC} le parcours moyen de diffusion inélastique (λ_{SC}) par l'équation suivante :

$$\lambda_{SC}(E, \beta_{in}, \beta_{out}) = \frac{1}{\int_0^\infty K_{sc}(E, \hbar\omega, \beta_{in}, \beta_{out}) d\hbar\omega} \quad (III.21)$$

Posons K_{inf} comme étant la section efficace de diffusion inélastique des électrons (par unité de perte d'énergie et par unité de longueur du chemin des électrons dans le solide). Pour un mouvement d'électron dans un milieu infini elle est obtenue par la théorie de Lindhard [13].

La section efficace d'excitation de surface sera donc:

$$K_s = \int (K_{SC} - K_{inf}) d\hbar\omega \quad (III.22)$$

Un exemple de l'approche de ces auteurs est donné sur la figure III.5. Elle représente le spectre de la section efficace de diffusion inélastique $K_{sc}(E, \hbar\omega, \beta_{in}, \beta_{out})$ (avec $\beta_{in} = \beta_{out} = 45^\circ$) et le spectre de $K_{inf}(E, \hbar\omega)$ pour un substrat d'or à une énergie 1000 eV.

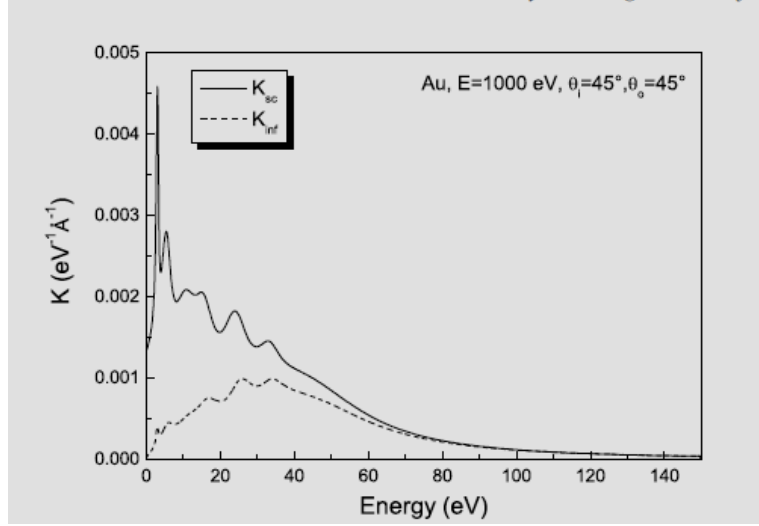


Figure III.5 : spectre expérimental de $K_{sc}(E, \hbar\omega, 45^\circ, 45^\circ)$ et spectre de $K_{inf}(E, \hbar\omega)$ calculé avec QUEELS pour l'or à 1000 eV [13]

Lorsque K_s est connu on peut donc introduire un paramètre d'excitation de surface par la relation suivante :

$$P_{\beta_{in}}(E) + P_{\beta_{out}}(E) = \frac{K_s(E, \beta_{in}, \beta_{out})}{\int K_{sc}(E, \hbar\omega, \beta_{in}, \beta_{out}) d\hbar\omega} \quad (\text{III.23})$$

$$P_{\beta_{in}}(E) + P_{\beta_{out}}(E) = \frac{1}{\int K_{sc} d\hbar\omega} \int (K_{sc} - K_{inf}) d\hbar\omega \quad (\text{III.24})$$

on retrouve finalement:

$$P_{\beta_{in}}(E) + P_{\beta_{out}}(E) = 1 - \frac{\int K_{inf} d\hbar\omega}{\int K_{sc} d\hbar\omega} \quad (\text{III.25})$$

On obtient ainsi, à l'aide de l'équation (III.21) :

$$P_{\beta_{in}}(E) + P_{\beta_{out}}(E) = \lambda_{sc}(E, \beta_{in}, \beta_{out}) K_s(E, \beta_{in}, \beta_{out}) \quad (\text{III.26})$$

Pauly et Tougaard [13-15] ont calculé la probabilité d'excitation de surface (SEP) en se basant sur des mesures expérimentales de REELS et des calculs théoriques.

Les auteurs ont choisi les angles $\beta_{in}=45^\circ$ et $\beta_{out}=45^\circ$, le calcul du paramètre SEP sera donné par :

$$P_{45^\circ}(E) = \frac{1}{2} \lambda_{sc}(E, \beta_{out}, 45^\circ) K_s(E, \beta_{out}, 45^\circ) \quad (\text{III.27})$$

on obtient donc :

$$P_{\beta}(E) = \lambda_{SC}(E, \beta_{in}, \beta_{out}) K_S(E, \beta_{in}, \beta_{out}) - P_{45^\circ}(E) \quad (III.28)$$

Le degré de précision de cette probabilité est plus faible pour des grands angles comme indiqué précédemment.

Mais on remarque que les formules (III.23) et (III.25) n'ont trait qu'à une somme de probabilités d'excitation de surface entrante et sortante.

Comment relier cette conclusion aux idées que l'on a présentées lorsque l'on voit bien les pics de pertes sur l'enregistrement ?

Pour cela on raccorde cette somme de probabilité avec ($\exp(-P_{\beta}(E))$) qui est la probabilité pour qu'un électron traverse la surface sans aucune perte d'énergie. On va utiliser l'approximation définie par l'équation (III.19) qui est :

$$\frac{N_s(h\omega_s)}{N_0} \approx P_{\beta_{in}}(E) + P_{\beta_{out}}(E) \quad (III.29)$$

Ainsi en tenant compte de cette formulation et des écritures mathématiques (III.19 et III.22-28), on obtient finalement somme de la probabilité d'excitation de surface:

$$P_{\beta_{in}}(E) + P_{\beta_{out}}(E) = 1 - \frac{\int K_{inf} d\hbar\omega}{\int K_{SC} d\hbar\omega} \quad (III.30)$$

En reprenant la formulation III.19, on obtient la probabilité complémentaire de cette probabilité :

$$\frac{\int K_{inf} d\hbar\omega}{\int K_{SC} d\hbar\omega} = 1 - (P_{\beta_{in}}(E) + P_{\beta_{out}}(E)) \approx e^{-(P_{\beta_{out}}(E) + P_{\beta_{in}}(E))} \quad (III.31)$$

Cette quantité représente la probabilité de passage d'un électron à travers la surface sans perte d'énergie et ainsi les résultats des deux théories sont bien corrélés. L'approche dont on vient de parler est sans doute très intéressante pour des expériences où les pics de pertes sont moins visibles.

III.2 Description de la méthode de simulation MC2 adaptée à l'échelle nanométrique

Nous avons choisi de développer un nouveau programme Monte Carlo (MC2) afin de prendre en compte le caractère nanométrique des différentes surfaces que nous pouvons analyser. Ce programme tient compte de la séparation des deux phénomènes physiques : la diffusion élastique et les chocs inélastiques. Les interactions élastiques et inélastiques se produisent respectivement avec les centres diffuseurs et les électrons libres du matériau.

III.2.1 Théorie et modèle de simulation MC2

Dans la simulation MC2, nous avons défini les trois probabilités suivantes :

- 1) la probabilité qu'un électron perde de l'énergie par excitation de surface ;
- 2) la probabilité qu'un électron subisse une diffusion élastique de la part d'un centre diffuseur ;
- 3) la probabilité qu'un électron subisse une interaction inélastique avec les électrons libres, présents entre les centres diffuseurs.

La figure III.6 schématise cette approche de l'EPES et représente les différentes interactions et les réflexions des électrons dans le matériau. Sur cette figure, nous avons défini trois régions: la région du vide, la région de surface et la région du volume.

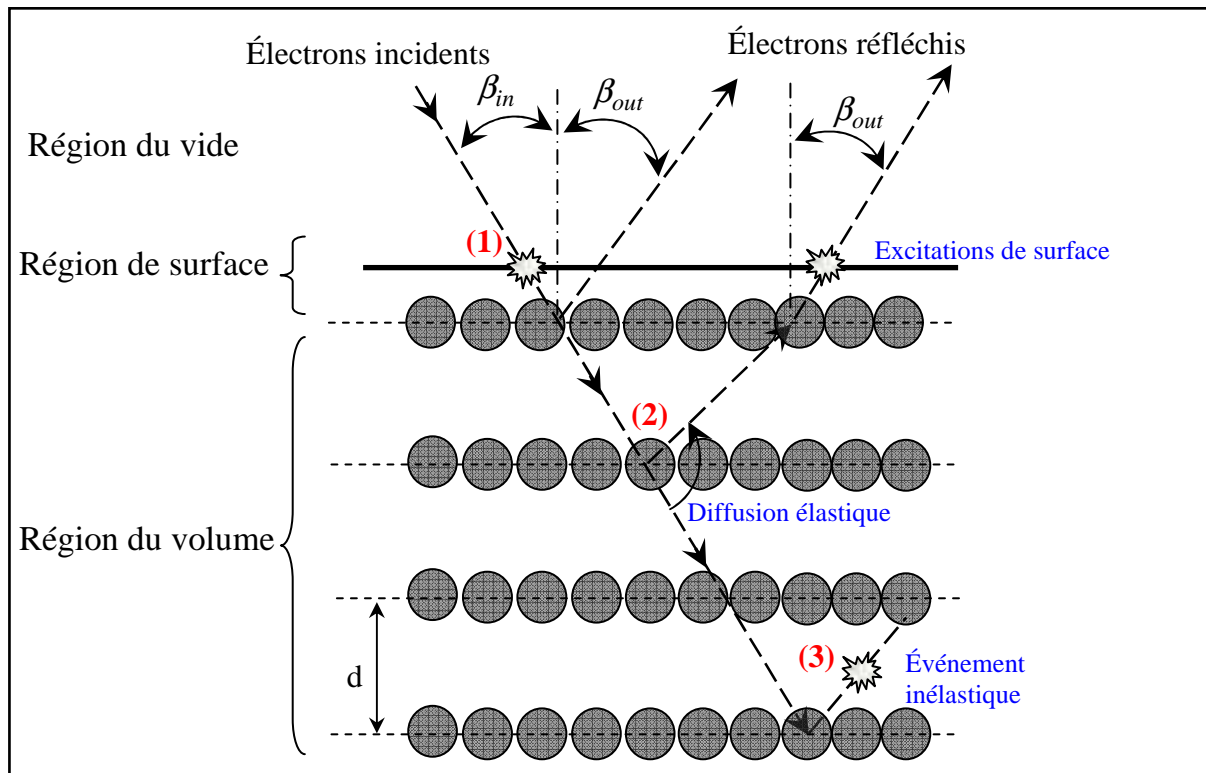


Figure III.6 : modèle d'empilement de couches atomiques montrant le cheminement d'un faisceau primaire d'électrons, ainsi que les différentes interactions et réflexions des

Un faisceau incident arrive sur le plan atomique sous un angle β_{in} et les électrons réfléchis ressortent avec des angles β_{out} . Les électrons primaires dans le solide vont induire des processus de diffusion (élastique et inélastique). Cependant, il ne faut pas oublier les excitations de surface causées par les électrons entrant et sortant. Ces interactions de surface à l'entrée du substrat constituent la première perte d'énergie d'électron, elles sont liées à la probabilité $P_{\beta in}(E)$. Puis lorsque l'électron arrive sur le premier plan atomique, il peut être diffusé ou non par les centres diffuseurs. Entre deux plans atomiques, les pertes énergétiques liées à des processus inélastiques peuvent apparaître. A la sortie de l'échantillon, les électrons rétrodiffusés élastiquement peuvent également subir une excitation de surface avant d'être comptabilisés, cet événement est lié à la probabilité $P_{\beta out}(E)$.

La théorie décrite précédemment est appliquée à notre programme de simulation MC2 pour modéliser le cheminement des électrons dans la matière. Le modèle de cette simulation repose sur les effets élastiques et inélastiques, il permet de décrire la trajectoire de l'électron dans le matériau avec une précision inférieure au nanomètre.

Dans cette simulation on peut suivre l'électron pas à pas après chaque traversée d'un plan atomique.

III.2.1.1 Effet d'excitation de surface

Les pertes de surface sont essentiellement les plasmons de surface qui sont confinés au niveau de la zone frontière entre le vide et le substrat. Dans notre simulation MC2, nous avons introduit la probabilité pour qu'un électron traverse la surface sans aucune excitation comme étant égale à :

$${}^0P_{\beta}(E) = \exp\left(-P_{\beta}^{CH}(E)\right) \quad (III.32)$$

Nous avons utilisé le paramètre d'excitation de surface de Chen $P_{\beta}^{CH}(E)$ défini précédemment.

III.2.1.2 Effet d'excitation de volume

Dans la spectroscopie EPES, les effets de volume représentent le deuxième processus de pertes énergétiques des électrons. Il est principalement lié au libre parcours moyen inélastique d'électrons (IMFP) λ_i , c'est le paramètre le plus important pour toute analyse quantitative.

La région de volume est composée de plans atomiques identiques en rapport avec la structure cristallographique de l'échantillon. L'analyse quantitative de l'EPES est basée sur les hypothèses suivantes :

1- le long de la trajectoire de l'électron, le processus inélastique peut apparaître seulement entre deux plans atomiques séparés par la distance $d(\text{\AA})$. La diminution du nombre d'électrons élastiques est définie par le coefficient d'atténuation $\alpha(E, \beta)$ [4,30,39] fonction de l'angle β du faisceau électronique.

Ce coefficient dépend du parcours moyen inélastique λ_i est appelé parfois aussi facteur de transmission, il est égal à :

$$\alpha(E, \beta) = e^{-\frac{d}{\lambda_i(E) \cos \beta}} \quad (\text{III.33})$$

2- les centres diffuseurs sont positionnés comme les atomes, ils sont donc distribués suivant une structure cristallographique. Avec l'utilisation de la section efficace totale de diffusion, on peut définir la probabilité d'événements élastiques par ces centres diffuseurs ;

3- la trajectoire des électrons dans le volume est une ligne aléatoire avec des changements de direction liés aux collisions élastiques avec les centres diffuseurs.

III.2.1.3 Théorie de l'EPES

Rappelons que le coefficient de réflexion $\eta_e(E, \beta)$ est le pourcentage d'électrons réfléchis élastiquement par l'échantillon, il dépend de l'énergie primaire des électrons et de l'angle d'incidence du faisceau primaire

Le substrat est modélisé par un nombre infini de plans parallèles. Afin d'apporter des interprétations quantitatives, un tel modèle a été dans sa forme première utilisé par E. Gallon [40]. Les électrons rétrodiffusés élastiquement vont traverser deux fois les monocouches atomiques rencontrées.

Soit $\eta_e^1(E, \beta)$ le pourcentage d'électrons réfléchis élastiquement par une monocouche atomique dans la direction β . Ecrivons alors l'expression générale du coefficient de réflexion élastique en comptant chaque réflexion sur les plans internes :

$$\eta_e(E, \beta) = \eta_e^1(E, \beta)(1 + \alpha^2 + \alpha^4 + \dots + \alpha^{2(n-1)} + \dots) \quad (\text{III.34})$$

$$\text{avec la série mathématique: } 1 + \alpha^2 + \alpha^4 + \dots = \frac{1}{1 - \alpha^2} \quad \text{quand } n \rightarrow \infty \quad (\text{III.35})$$

d'où

$$\eta_e(E, \beta) = \frac{\eta_e^1(E, \beta)}{1 - \alpha^2} \quad (\text{III.36})$$

Cette formule relie le pourcentage total au pourcentage de réflexion par une monocouche atomique.

La validité de la formule (III.36) est fondée sur le fait que la majorité des électrons primaires fait une seule rétrodiffusion élastique. Une étude précise sera faite dans la suite de ce chapitre et confirmera cette hypothèse ainsi que la validité des atténuations des courants primaires par chaque monocouche.

Gruzza et Pariset [4] avaient souligné que l'EPES est sensible aux orientations cristallographiques. Ils ont proposé une équation permettant de calculer le coefficient de réflexion élastique obtenu avec un analyseur RFA:

$$\eta_e^{RFA}(E) = \frac{1}{1 - \langle \alpha \frac{\rho}{\rho_0} \rangle^2} \frac{\rho}{\rho_0} \eta_e^{1RFA}(E) \quad (\text{III.37})$$

Généralement ρ_0 (atomes/cm²) est la densité du plan atomique le plus compact, comme le plan (111) pour les cubiques à faces centrées, $\langle \alpha \rangle$ est le facteur de transmission global des couches dans l'angle de collection d'un analyseur RFA et ρ (atomes/cm²) est la densité du plan atomique à étudier. Notre intention dans la suite de ce travail est aussi de valider l'exactitude de ces formulations.

Avec le même appareil, Schmid et al. [41] ont obtenu des images EPES non homogènes avec un échantillon de cuivre ayant des orientations de grains différentes (cf. fig III.7). Ce qui confirme l'influence de la cristallinité en spectroscopie EPES.

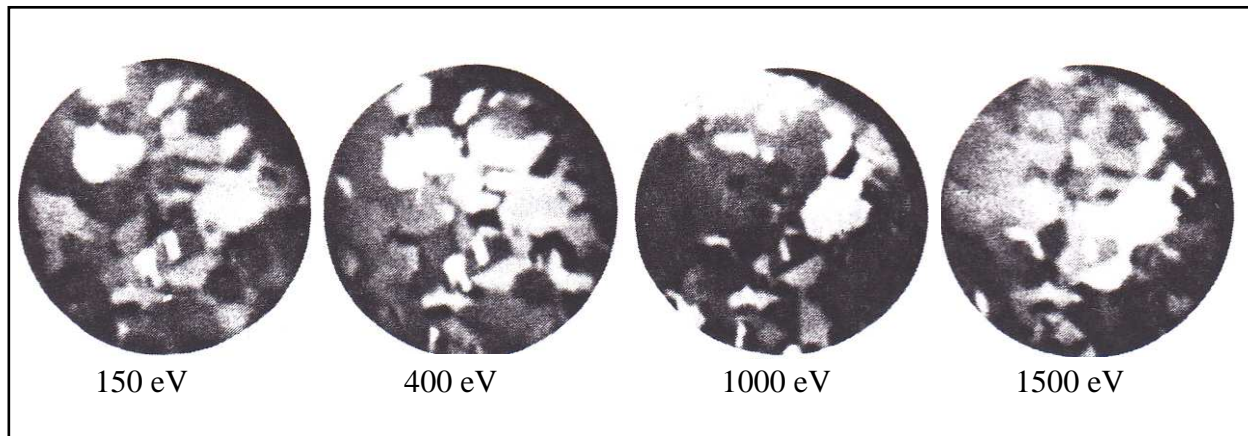


Figure III.7 : images EPES non homogènes d'un échantillon de cuivre ayant des orientations de grains différentes [41]

III.2.2 La méthode MC en détails

Le programme simule le parcours des électrons dans la matière en tenant compte des chocs élastiques ou inélastiques qu'ils peuvent subir, les pertes énergétiques de surface et l'arrangement atomique du substrat. Son but est de donner de façon précise, le nombre d'électrons réfléchis élastiquement, leurs angles de rétrodiffusion ainsi que les profondeurs atteintes par les électrons primaires.

L'approche théorique de la diffusion élastique décrite dans le chapitre II est aussi retenue dans cette nouvelle simulation MC2. Rappelons que nous utilisons le potentiel à symétrie sphérique du cristal selon Thomas-Fermi-Dirac [42] pour calculer :

- l'amplitude de diffusion $f(\theta)$;
- la section efficace différentielle de diffusion ;
- la probabilité de diffusion ;
- la section efficace totale de diffusion.

La nouvelle simulation informatique a été développée pour analyser des substrats à l'échelle nanométrique. Comme toute méthode Monte Carlo, elle se base sur l'obtention à bon escient des nombres aléatoires. Notre nouvelle simulation est basée sur l'utilisation de quatre types de tirage de nombres aléatoires permettant de décrire les trajectoires d'électrons dans le matériau.

On considère un faisceau incident d'électrons d'énergie primaire E_p en incidence normale ou angulaire sur la surface de l'échantillon. On se propose de suivre chaque électron jusqu'à ce qu'il ressorte du cristal ou jusqu'à ce qu'il subisse une interaction inélastique.

Comme déjà mentionné, la probabilité pour qu'un électron traverse la surface solide sans excitation de surface est déterminée par : $\exp(-P_\beta^{CH}(E))$.

Pour chaque plan atomique, les centres diffuseurs ont une distribution régulière dépendante de la cristallinité du matériau. Le programme de simulation détermine alors si l'électron subit une diffusion élastique, si tel est le cas, il calcule les angles polaires et azimutaux. Entre deux plans atomiques, le programme détermine si l'électron subit un choc inélastique ou pas avec les électrons du nuage électronique.

Cette simulation du parcours de l'électron impose la connaissance de quatre paramètres :

1. la probabilité de pertes de surface (plasmons de surface à l'entrée et à la sortie de la surface) ;
2. la probabilité de diffusion élastique des électrons avec les centres diffuseurs (compacité du plan atomique) ;
3. l'interaction avec les électrons libres entre deux plans atomiques ;
4. tout changement de direction de l'électron.

III.2.2.1 Définition et calcul de la probabilité de diffusion élastique des électrons

La probabilité de diffusion élastique des électrons avec les centres diffuseurs est définie comme une barrière de diffusion élastique. Elle dépend de la compacité du plan atomique étudié.

Il y a deux possibilités lorsque l'électron arrive sur les centres diffuseurs: l'électron peut subir une diffusion élastique où il peut passer sans interaction. Nous introduisons donc le facteur μ défini par [30]:

$$\mu = \frac{N\sigma_T}{S} \quad (\text{III.38})$$

où S est l'aire de la surface de cellule atomique et N est le nombre des centres de diffuseurs dans cette cellule. σ_T est la section efficace totale de diffusion élastique. Elle est calculée par intégration de la section efficace différentielle et elle dépend à la fois de l'énergie cinétique des électrons et du numéro atomique Z de l'atome. La probabilité d'événement élastique des électrons est alors définie par une barrière X , donnée par :

$$X = \begin{cases} \mu & \text{si } \mu \leq 1 \\ 1 & \text{si } \mu > 1 \end{cases} \quad (\text{III.39})$$

L'utilisation d'un générateur Y de nombres aléatoires permet de déterminer sur chaque plan atomique d'après la barrière X , s'il y a un événement élastique ou non :

- si $Y > X$: l'électron passe sans faire d'interaction avec le centre diffuseur ;
- si $Y < X$: l'électron subit une diffusion élastique avec le centre diffuseur.

La figure III.8 représente la variation de la section efficace de diffusion élastique en fonction de l'énergie des électrons et cela pour des atomes d'or, d'argent, de cuivre et de silicium. On remarque une diminution des courbes quelque soit le matériau utilisé lorsque E_p augmente. Cela signifie que les électrons auront de plus en plus de chances de passer sans interaction élastique à travers un plan atomique.

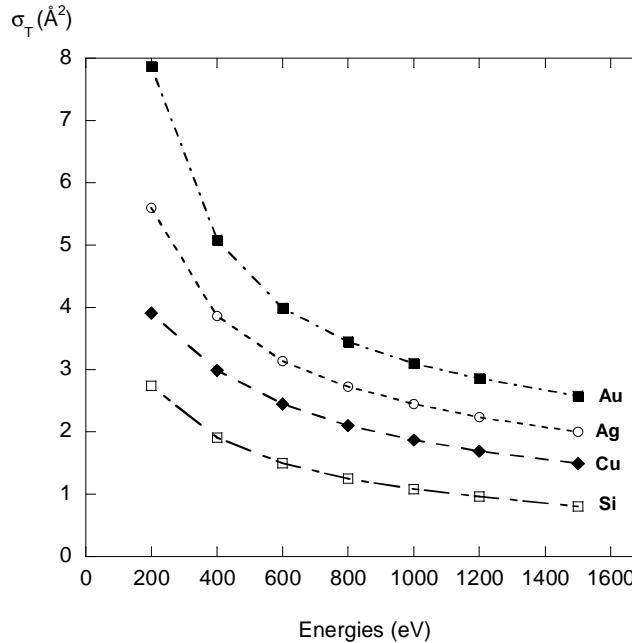


Figure III.8 : section efficace totale de diffusion élastique pour différents atomes en fonction de l'énergie

La section efficace totale σ_T est tridimensionnelle et l'on considère qu'elle est toute rapportée, dans une dimension d'ordre deux à un cercle de même superficie centré sur les atomes qui deviennent ainsi des centres diffuseurs.

Pour calculer la probabilité μ d'événement élastique, nous avons besoin de calculer la surface de la maille ainsi que le recouvrement des centres diffuseurs.

A titre d'exemple prenons un cristal ayant la structure cubique faces centrées (Au, Ag, Cu), on peut déterminer le nombre d'atomes par maille, la distance interatomique et la surface de la maille. L'empilement des atomes laisse de l'espace vide (cf. fig III.9). Ce qui nous permettra d'avoir une probabilité de passage des électrons sans événement élastique.

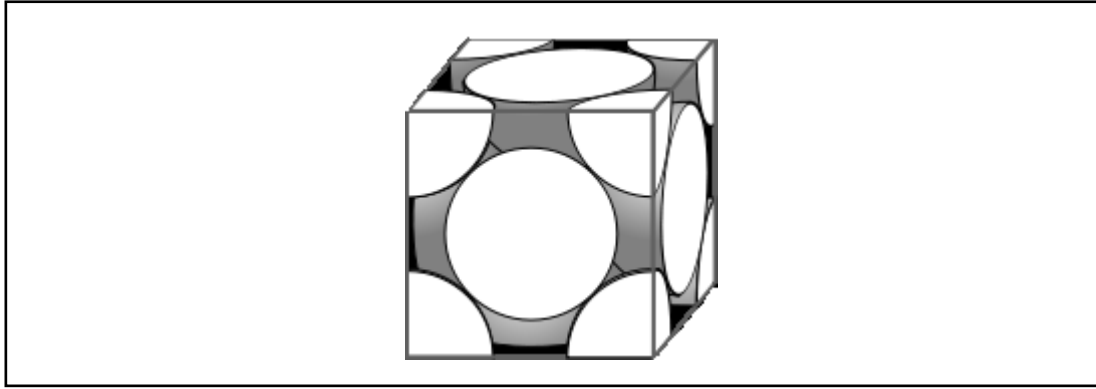


Figure III.9 : représentation cristallographique d'un cubique faces centrées

De la même manière on calcule cette probabilité pour le silicium, présentant une structure cristallographique de type diamant.

Les valeurs de la distance interatomique des trois orientations cristallographiques utilisées ((100),(110),(111)) ainsi que le taux de recouvrement de la surface de la maille par les surfaces des centres diffuseurs sont donnés dans le tableau suivant.

| Eléments | $N/S \text{ (at/ \AA}^2\text{)}$ | | | $d(\text{\AA})$ | | |
|----------|----------------------------------|-------|--------|-----------------|-------|-------|
| | (100) | (110) | (111) | (100) | (110) | (111) |
| Au | 0.120 | 0.085 | 0.139 | 2.039 | 1.442 | 2.355 |
| Ag | 0.119 | 0.085 | 0.1385 | 2.042 | 1.444 | 2.359 |
| Cu | 0.153 | 0.108 | 0.177 | 1.807 | 1.274 | 2.089 |
| Si | 0.067 | 0.095 | 0.156 | 1.357 | 1.914 | 3.134 |

Tableau III.1 : taux de recouvrement de la surface de la maille par les centres diffuseurs et distances interatomiques pour trois indices cristallins (100), (110) et (111)

Considérant différentes énergies primaires, la figure III.10 présente la variation de la barrière μ qui correspond aux différents substrats et différentes orientations du plan atomique. Nous pouvons voir que, la barrière du plan atomique (111) pour l'or, l'argent, le cuivre et le silicium est supérieure à celle des plans atomiques (100) et (110), parce que le plan atomique (111) est plus compact. On remarque aussi que le facteur μ est inférieur à 1 dans la gamme d'énergie 200-1500 eV, sauf pour l'or (111) à 200 eV (cf. fig III.10(a)). Cela s'explique par le fait que la surface est complètement recouverte par la superficie globale des centres diffuseurs. Dans ce cas il y a toujours une diffusion élastique d'électrons.

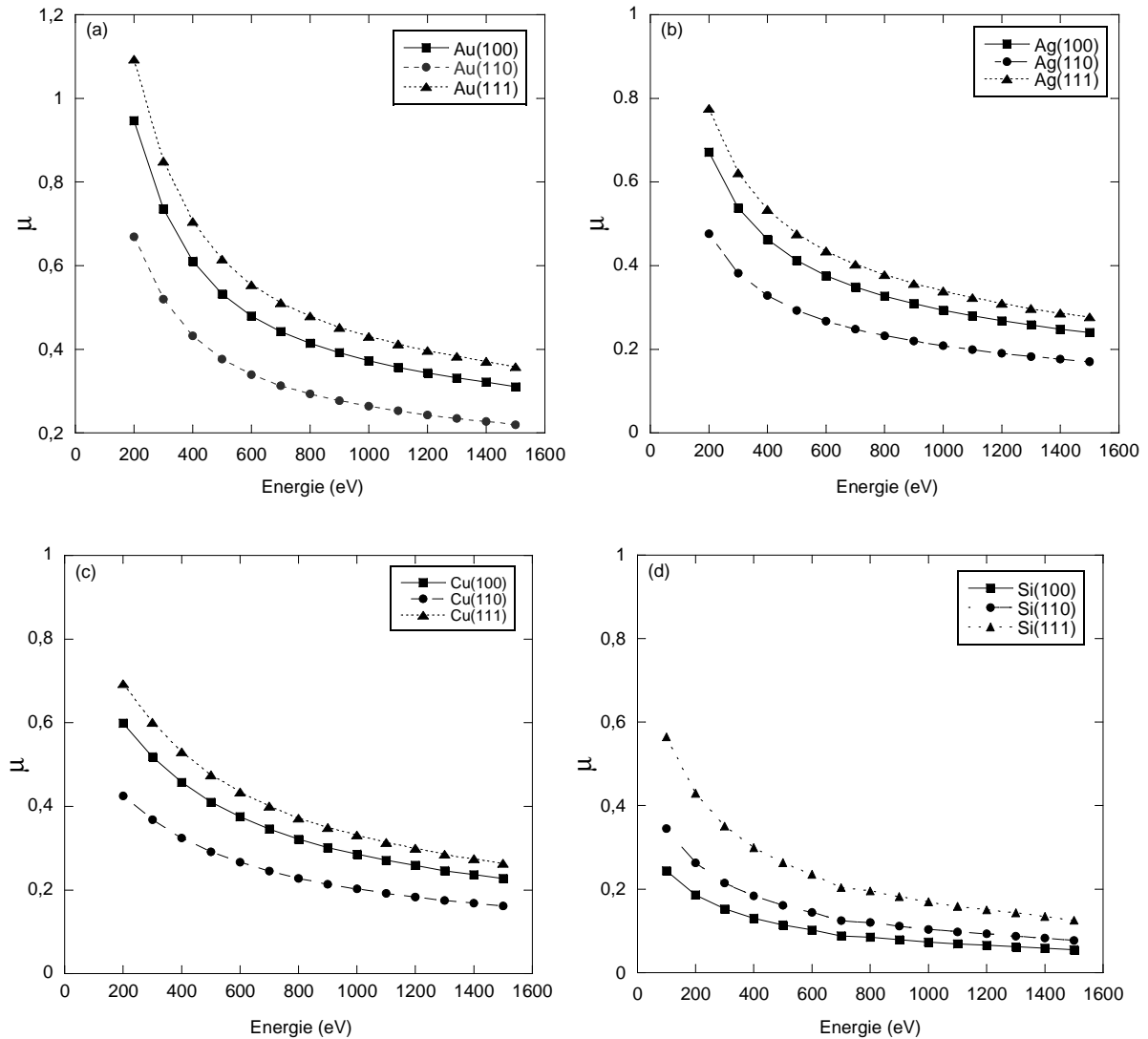


Figure III.10 : probabilité d'événement élastique (μ) pour différents substrats cristallins Au (a), Ag (b), Cu (c), Si (d) en fonction de l'énergie cinétique des électrons

III.2.2.2 Détermination des angles de diffusion

Le calcul de la probabilité X permet de déterminer la nature des événements élastiques avec les centres diffuseurs. S'il y a un choc élastique, on détermine automatiquement la nouvelle direction prise par l'électron (φ et θ). Sinon il passe au travers du plan atomique sans déviation ($\varphi=\theta=0^\circ$). La nouvelle direction de l'électron est déterminée de la même façon que dans la première simulation MC1. Après un choc élastique on définit deux angles (θ, φ) :

φ est l'angle azimutal, il répond à une statistique ayant une distribution uniforme dans un intervalle $[0, 2\pi]$;

θ est l'angle de diffusion élastique qui définit l'angle entre la direction de l'électron incident et la direction de diffusion.

III.2.2.3 Calcul de la probabilité de l'interaction inélastique entre deux plans atomiques

Entre deux plans atomiques consécutifs, on génère un nombre aléatoire Y qui détermine l'existence ou non d'une interaction inélastique avec le nuage d'électrons libres. Ces pertes de volume étant une distribution de Poisson connue, on se sert du facteur α comme probabilité d'évènement inélastique, il joue un rôle similaire à la probabilité X mais pour le cas inélastique. Cette probabilité α s'écrit en fonction de l'angle β de la trajectoire:

$$\alpha(E, \beta) = e^{-\frac{d}{\lambda_i(E) \cos \beta}} = \alpha(E)^{\frac{1}{\cos \beta}} \quad (\text{III.40})$$

Si on a un choc inélastique, l'électron est perdu, dans le cas contraire il faudra le suivre d'une manière semblable tout au long de son parcours jusqu'à ce qu'il subisse une réflexion vers l'extérieur du cristal.

- si $Y > \alpha$: choc inélastique;
- si $Y < \alpha$: l'électron arrive sur le centre diffuseurs (sans choc inélastique).

III.2.3 Programmation

Pour simuler le cheminement de l'électron, on doit générer l'interaction et déterminer le positionnement de l'électron vis-à-vis du plan du cristal.

La simulation MC2 repose sur quatre tests aléatoires:

1- le premier est basé sur la probabilité de passage des électrons sans perte d'énergie de surface avec l'angle d'incidence β_{in} à l'aide de l'équation suivante :

$${}^0P_{\beta_{in}}(E) = \exp(-P_{\beta_{in}}^{CH}(E)) \quad (\text{III.41})$$

si l'électron ne fait pas de perte au niveau de la surface le programme continu ;

2- l'électron étant au niveau du premier plan atomique, on tire un deuxième nombre aléatoire permettant de déterminer si oui ou non il y a événement élastique avec un centre diffuseur et cela grâce à la probabilité X donnée par l'équation III.39;

3- entre deux plans atomiques, le troisième nombre aléatoire permet de déterminer si les électrons subissent une interaction inélastique avec les électrons libres ;

4- avant que l'électron soit comptabilisé par l'analyseur, on fait un dernier test de passage de nouveau à travers la surface. La probabilité de passage des électrons sans perte de surface à la sortie dépend de l'angle β_{out} et vaut:

$${}^0P_{\beta_{out}}(E) = \exp(-P_{\beta_{out}}^{CH}(E)) \quad (\text{III.42})$$

III.2.3.1 Repérage des coordonnées de l'électron

Il s'agit de déterminer les angles φ_{n+1} et θ_{n+1} , définissant la direction de l'électron après le n ème choc, par rapport au référentiel z , en fonction des angles φ et θ (cf. fig III.11). En utilisant le même principe de calcul que dans la partie II.2.4 on retrouve la nouvelle direction des électrons par les formules II.31 et II.32.

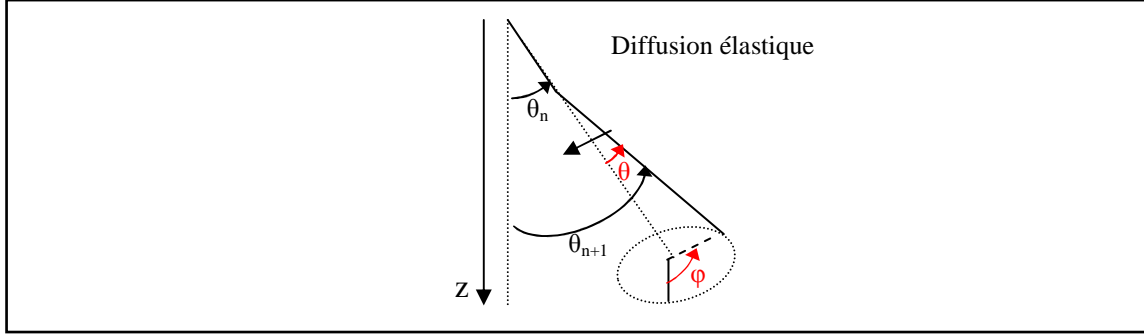


Figure III.11 : représentation des angles définissant la direction prise par un électron, suite à une diffusion élastique

Ensuite, la profondeur atteinte est calculée ainsi:

$$prof = \begin{cases} prof + d & \text{Si diffusion dans le matériau} \\ prof - d & \text{Si réflexion vers la surface du matériau} \end{cases} \quad (III.43)$$

avec d la distance interatomique.

A partir de cette profondeur, on a la possibilité de savoir si l'électron est ressorti ou non en considérant seulement le signe de la variable $prof$. La profondeur est positive vers l'intérieur du substrat dans le sens de l'axe z . Si l'électron ressort du matériau, la profondeur est alors négative.

L'hypothèse de détection des électrons réfléchis élastiquement dans cette nouvelle simulation MC2 repose sur les mêmes techniques développées précédemment (simulation MC1). Pour un analyseur HSA, il suffit d'effectuer le produit scalaire des vecteurs unitaires des directions du faisceau positionné au centre de l'analyseur et du faisceau réfléchi. Pour un analyseur RFA, on prend en compte les électrons réfléchis élastiquement avec un angle allant de -55° à 55° sur 360° qui correspond à son angle d'acceptance.

III.2.3.2 Définition des programmes

Nous avons gardé le même squelette du programme de la simulation MC1 (cf. fig II.13). Les quatre classes orientées objet (« element », « electron », « creneaux » et « trous ») sont sauvegardées. Chacune des classes est composée de deux fichiers pour l'implémentation et la bibliothèque. La quatrième « trous » sera décrit plus loin. Elle permet de simuler des pores périodiques à l'échelle nanométrique.

Le programme final appelé «simulation2.cpp» est structuré pour différentes géométries d'appareillage et tient compte des différentes orientations cristallographiques des échantillons analysés.

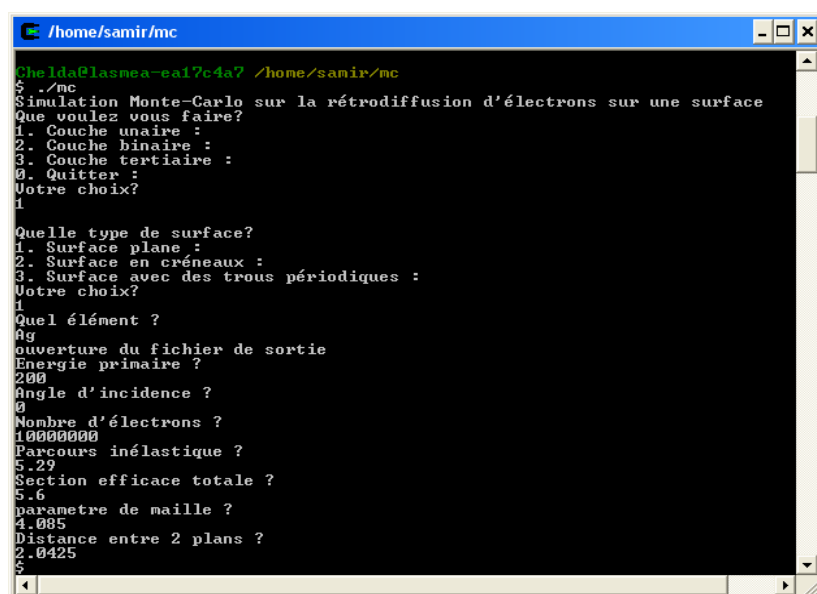
En résumé, la simulation MC2 s'effectue en trois étapes correspondant aux différents programmes principaux :

- pour un élément donné et une énergie du faisceau incident spécifiée, le programme phaja4 réalisé en langage Fortran calcule les probabilités de diffusion ;
- la seconde partie consiste à rappeler les quatre classes définies précédemment écrites en langage C++ qui décrivent la composition de la surface et toutes les fonctions liées à l'électron ;
- la dernière étape est réalisée par un programme écrit en langage C++. Elle consiste à simuler le comportement d'un nombre d'électrons incidents, pour une énergie primaire, une incidence donnée et pour une orientation cristallographique donnée.

III.2.3.3 Exécution du programme de simulation MC2

Des fichiers de commandes ont été réalisés sous Unix de façon à rendre l'utilisation de cette simulation, la plus facile possible. Ainsi la simulation débute par le fichier de commandes structure de l'échantillon. Il suffit de taper le nom du fichier « sim », la structure intrinsèque de la surface, la composition des couches de l'échantillon, la géométrie de surface, l'élément, l'énergie et l'angle d'incidence des électrons primaires, le nombre d'électrons incidents, le libre parcours moyen inélastique, la section efficace totale de diffusion, le paramètre de maille cristalline. Ce dernier permet de calculer la surface de la maille et la distance interatomique qui correspond à chaque orientation cristallographique.

La figure III.12 représente une fenêtre résumant toutes les étapes décrites précédemment pour un échantillon d'argent à 200 eV.



```

/home/samir/mc
chelda@lasmea-ea17c4a7 /home/samir/mc
$ ./mc
Simulation Monte-Carlo sur la rétrodiffusion d'électrons sur une surface
Que voulez vous faire?
1. Couche unaire :
2. Couche binaire :
3. Couche tertiaire :
0. Quitter :
Votre choix?
1
Quelle type de surface?
1. Surface plane :
2. Surface en créneaux :
3. Surface avec des trous périodiques :
Votre choix?
1
Quel élément ?
Ag
ouverture du fichier de sortie
Energie primaire ?
200
Angle d'incidence ?
0
Nombre d'électrons ?
10000000
Parcours inélastique ?
5.29
Section efficace totale ?
5.6
parametre de maille ?
4.085
Distance entre 2 plans ?
2.0425
$
  
```

Figure III.12 : menu et paramètres d'entrée du programme MC2

III.2.3.4 Schéma général du programme de la simulation MC2

L'organigramme est détaillé sur la figure III.13, il nous donne un aperçu général sur le déroulement du programme de simulation MC2.

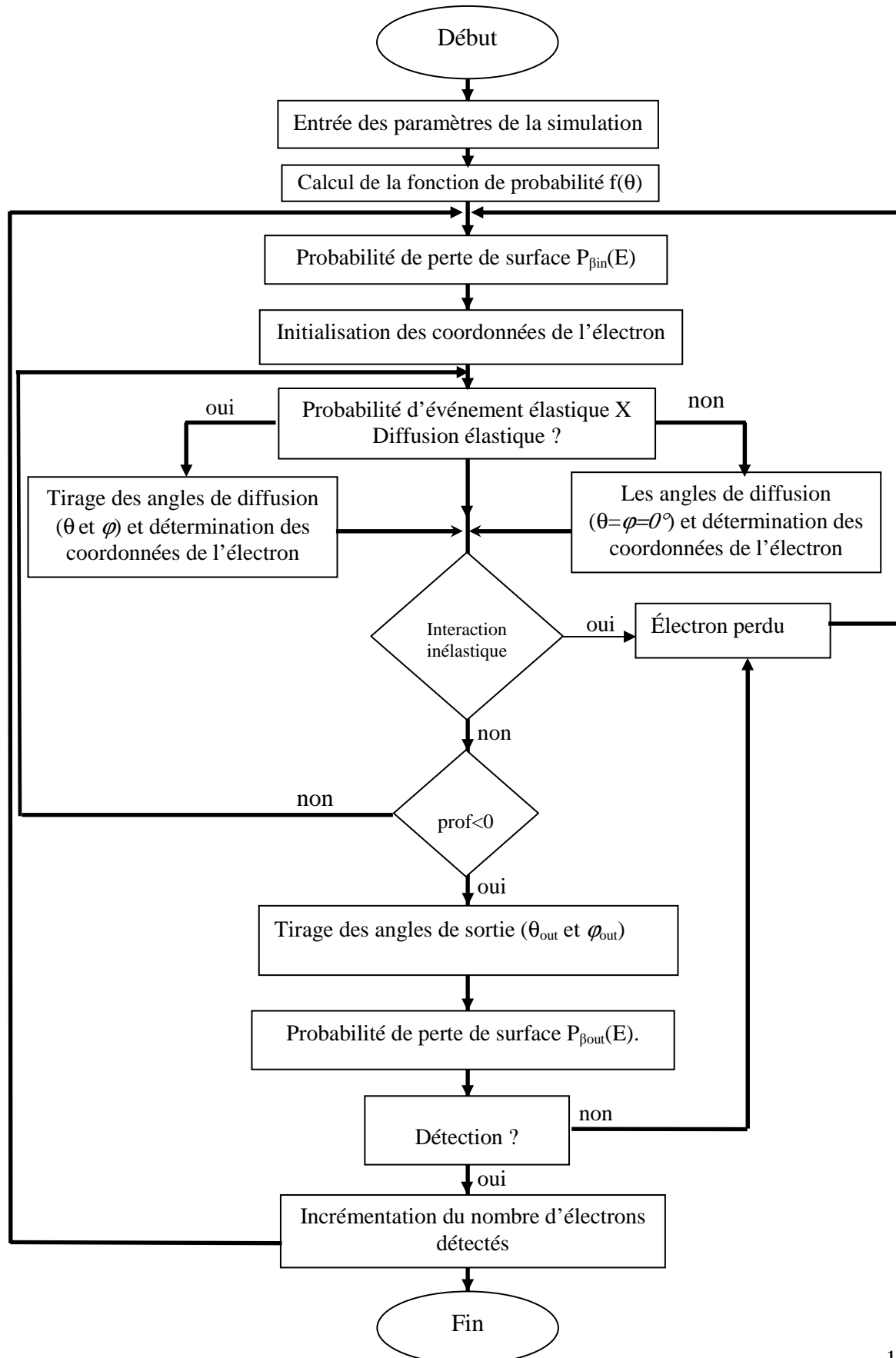


Figure III.13 : organigramme décrivant le déroulement du programme MC2

III.3 Résultats obtenus par la simulation MC2

III.3.1 Comparaison des rapports η_e obtenus théoriquement et par la simulation MC2

Dans cette partie, nous allons montrer qu'il est possible d'avoir une parfaite cohérence entre le modèle théorique présenté au paragraphe III.2.1.3 et les résultats de la simulation MC2. De plus de bien vérifier l'influence de la compacité des plans atomiques introduite dans la simulation.

La formulation (III.36) décrivant le cheminement des électrons en EPES sera vérifiée par comparaison des rendements élastiques théoriques avec ceux obtenus par simulation MC2. La validité de cette formule basée sur une série géométrique des α^2 sera bien vérifiée dans la suite de ce travail. Nous utilisons un rapport des rendements élastiques permettant de simplifier le terme η_{el}^{atome} qui représente le rendement élastique d'un atome diffuseur. On suppose que le faisceau d'électrons incidents tombe sur la surface sous un angle $\beta_{in}=0^\circ$, le rendement réfléchi est la somme de tous les rendements élastiques émis lors de rencontres de plans atomiques. A la sortie de l'échantillon, nous avons un pourcentage des électrons réfléchis élastiquement par unité de surface par tout l'échantillon égal à :

$$\eta_e^{hkl} = \rho \frac{\eta_{el}^{atome}}{1 - \alpha_{hkl}^2} \quad (III.44)$$

$$\rho = \frac{N}{S} \quad \text{et} \quad \alpha_{hkl} = e^{-\frac{d_{hkl}}{\lambda_i}}$$

S est l'aire de la surface de la maille atomique, N est le nombre de centres de diffuseurs dans cette maille, η_e^{hkl} est le rendement élastique total, et α est le coefficient de transmission du courant d'électrons.

Prenons un exemple d'un rapport de rendements élastiques entre deux orientations cristallographiques (111) et (100). Ce rapport s'écrit:

$$\frac{\eta_e^{111}}{\eta_e^{100}} = \frac{\rho_{111}}{\rho_{100}} \frac{1 - \alpha_{100}^2}{1 - \alpha_{111}^2} \quad \text{aussi égal à} \quad \frac{\eta_{e\ MC}^{111}}{\eta_{e\ MC}^{100}} \quad (III.45)$$

avec $\eta_{e\ MC}^{111}$ et $\eta_{e\ MC}^{100}$ les rendements élastiques obtenus par la simulation MC2.

La figure III.14 représente une comparaison des résultats obtenus avec la simulation MC2 et les résultats théoriques obtenus par des équations semblables à (III.45) mais pour d'autres faces cristallines. Le coefficient de réflexion élastique total est calculé pour trois orientations cristallographiques et pour deux éléments (Au, Ag).

Nous constatons que les rapports du coefficient de réflexion élastique obtenus par la simulation MC2 et les rapports théoriques sont identiques.

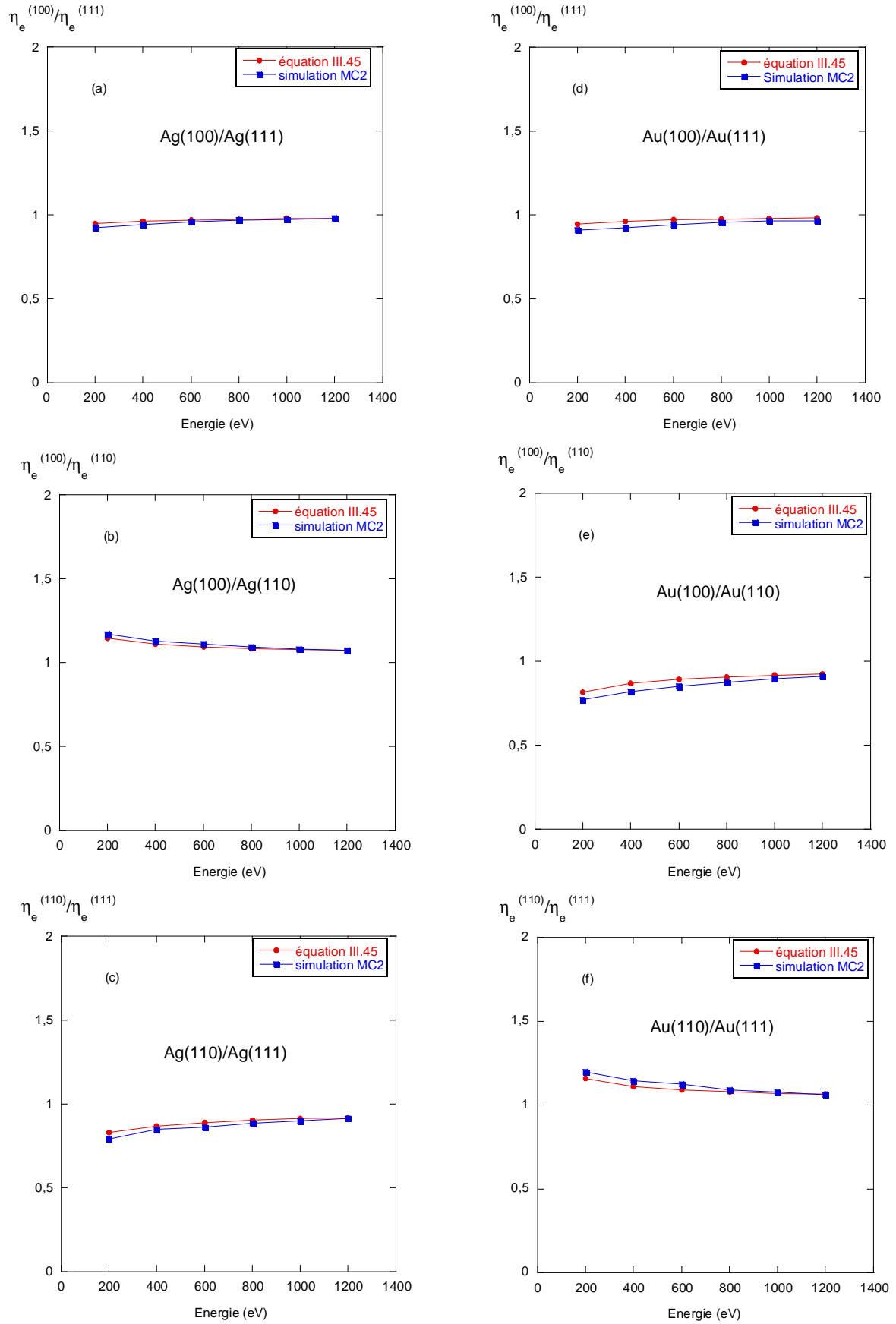


Figure III.14 : évolution du rapport des rendements élastiques en fonction des énergies primaires pour trois plans atomiques (100), (110) et (111) et deux substrats : argent (a),(b) et (c) et or (d),(e) et (f)

II.3.2 La diffusion simple et multiple

La figure III.15 représente les variations du coefficient de réflexions élastiques obtenues par la simulation MC2 tenant compte de toutes les diffusions possibles. On a aussi représenté le pourcentage des électrons n'ayant fait qu'une simple rétrodiffusion élastique et ceux qui ont fait deux ou plusieurs déflexions. Ces simulations ont été faites pour un substrat d'argent et pour trois types de surfaces cristallines (100), (110) et (111) avec une incidence normale. Comme nous pouvons le constater, le coefficient de réflexion η_e obtenu pour une diffusion multiple est proche du modèle à une seule rétrodiffusion élastique. On remarque aussi à 200 eV, un écart plus faible par rapport à ceux des autres énergies, cela permet de supposer que la majorité des électrons font un seul événement élastique à faible énergie.

On remarque aussi que l'allure de la variation du coefficient de réflexion élastique d'une diffusion multiple est fortement semblable à celle du coefficient pour une seule rétrodiffusion élastique. On peut dire que toute l'information y est contenue. Ce qui n'est pas le cas pour la troisième courbe (plusieurs rétrodiffusions élastiques) qui ne fait que décaler les résultats. En effet, après 400 eV, les valeurs restent constantes.

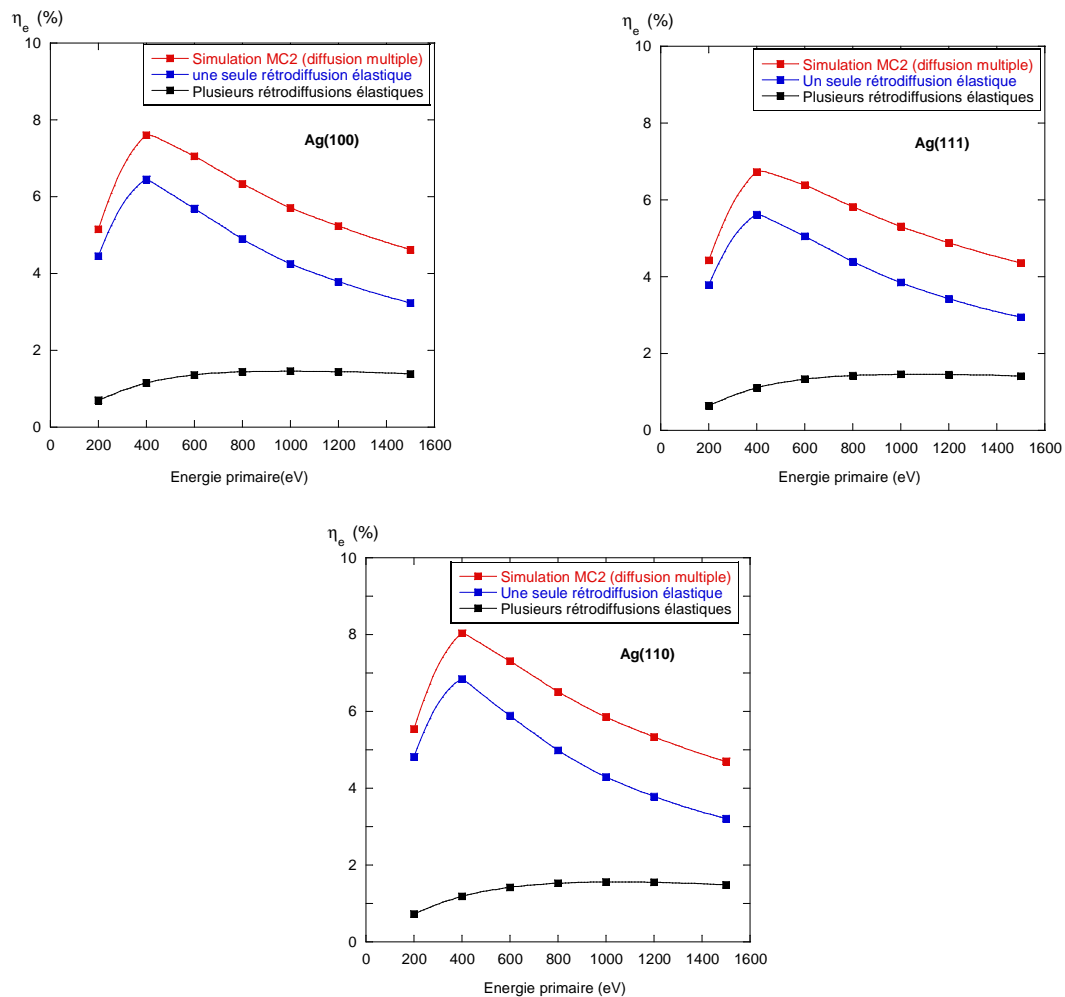


Figure III.15: évolution du coefficient de réflexion élastique en fonction du nombre d'événements pour un échantillon d'argent

III.3.3 La surface d'échappement des électrons réfléchis élastiquement

La zone d'échappement des électrons réfléchis élastiquement représente l'ordre de la précision latérale de la simulation MC2. Dans cette partie on va montrer que la résolution sera équivalente à la taille du faisceau électronique arrivant sur la surface (cf. fig III.16), cela permet d'appliquer l'EPES à l'échelle nanométrique.

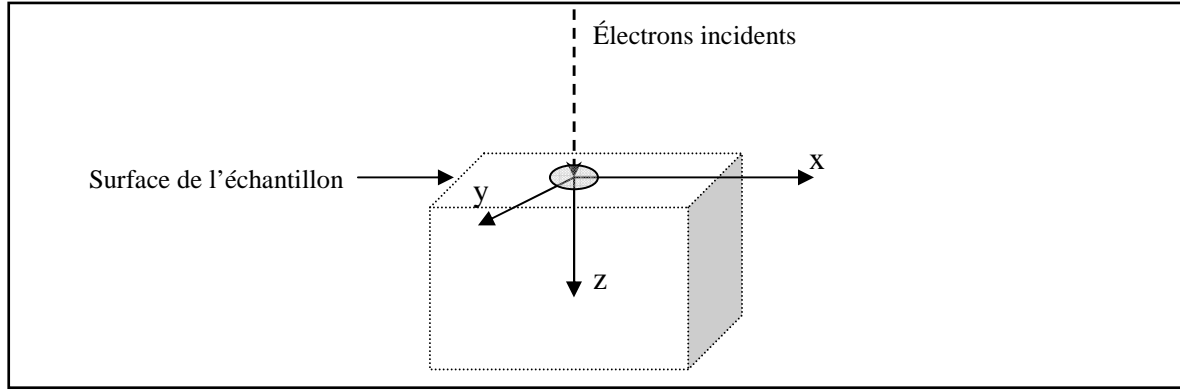


Figure III.16 : schématisation de la surface d'entrée des électrons incidents

La figure III.17 représente les positions d'échappement des électrons pour une surface de Si (100) aux énergies de 200 eV et 1000 eV. Nous avons récupéré les coordonnées (x,y) des électrons réfléchis élastiquement des résultats de la simulation MC2 pour tracer cette figure. On remarque qu'à basse énergie (200 eV), le diamètre de la surface d'échappement est de l'ordre de 2Å et à haute énergie (1000 eV) il est estimé à 5Å.

Il faut faire attention à l'interprétation de ces figures, car plus de 80% des électrons se sont échappés au même point que l'entrée du faisceau. Ce qui induit un pic très grand en $x=y=0$. Pour cette raison l'élargissement transversal est quasi nul. Ce qui confirme la limite quantique du phénomène qui est calculée au paragraphe (III.1.2) où $\Delta x=2.7\text{\AA}$. Donc en pratique pour une imagerie EPES la résolution sera due uniquement à la taille du faisceau. Celle-ci est largement supérieure à quelques Å².

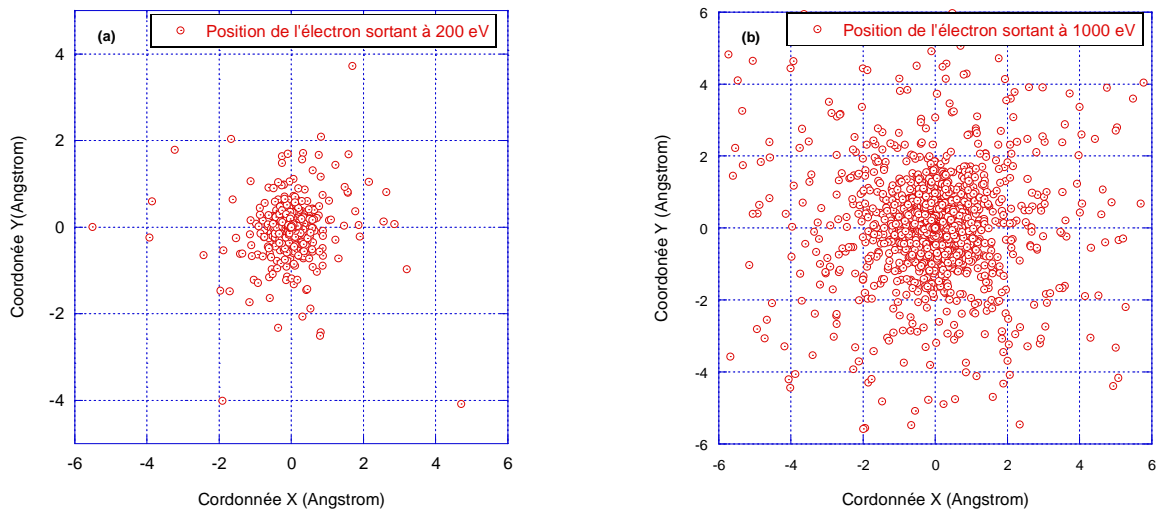


Figure III.17 : zone d'échappement des électrons réfléchis élastiquement à deux énergies 200 eV (a) et 1000 eV(b)(échantillon Si(100))

III.3.4 Facteurs d'influence sur le coefficient de réflexion élastique η_e^{RFA}

Pour notre étude, nous avons choisi quatre matériaux de numéros atomiques très différents ($14 \leq Z \leq 79$) (Au, Ag, Cu et Si) avec trois orientations cristallographiques (100), (110) et (111). Dans toutes les simulations, seulement les électrons rétrodiffusés dans une ouverture angulaire de 55° seront pris en compte. Ce qui nous permettra de comparer les résultats de la simulation MC2 aux mesures du pic élastique réalisées avec l'analyseur RFA. Remarquons que l'encombrement du canon à électrons implique logiquement une correction de $\pm 2^\circ$ sur les résultats mais que nous considérons négligeable. Rappelons que les mesures avec un spectromètre RFA ont une faible sensibilité aux effets de diffraction et aux effets de canalisation [43,44], comme il est indiqué dans le chapitre 1 page 31.

En ce qui concerne la simulation informatique, pour une bonne précision, la méthode a besoin de plus de 10^7 trajectoires d'électrons.

III.3.4.1 L'orientation cristallographique

Les résultats de la simulation pour l'or, l'argent, le cuivre et le silicium sont présentés dans la figure III.18 (a-d). Sur ces figures, on donne les pourcentages η_e en fonction de l'énergie primaire et pour trois directions cristallines (100), (110) et (111).

Nous pouvons constater dans un premier temps, que le coefficient de réflexion élastique est influencé par l'orientation cristallographique des substrats. On remarque également que, pour l'or, l'argent et le cuivre ayant une structure cristalline cubique faces centrées, le plan (111) a le plus grand pourcentage d'électrons rétrodiffusés, et que pour le plan atomique (100) le pourcentage d'électrons rétrodiffusés est supérieur au plan (110). Pour le silicium ayant une structure de diamant, le plan atomique (111) a le plus grand pourcentage d'électrons rétrodiffusés élastiquement et le pourcentage d'électrons rétrodiffusés pour le plan atomique (110) est plus grand que le plan (100). Ces observations sont en bon accord avec les variations de la barrière X des électrons (cf. fig III.10), puisque le plan (111) a la plus forte probabilité d'événements élastiques.

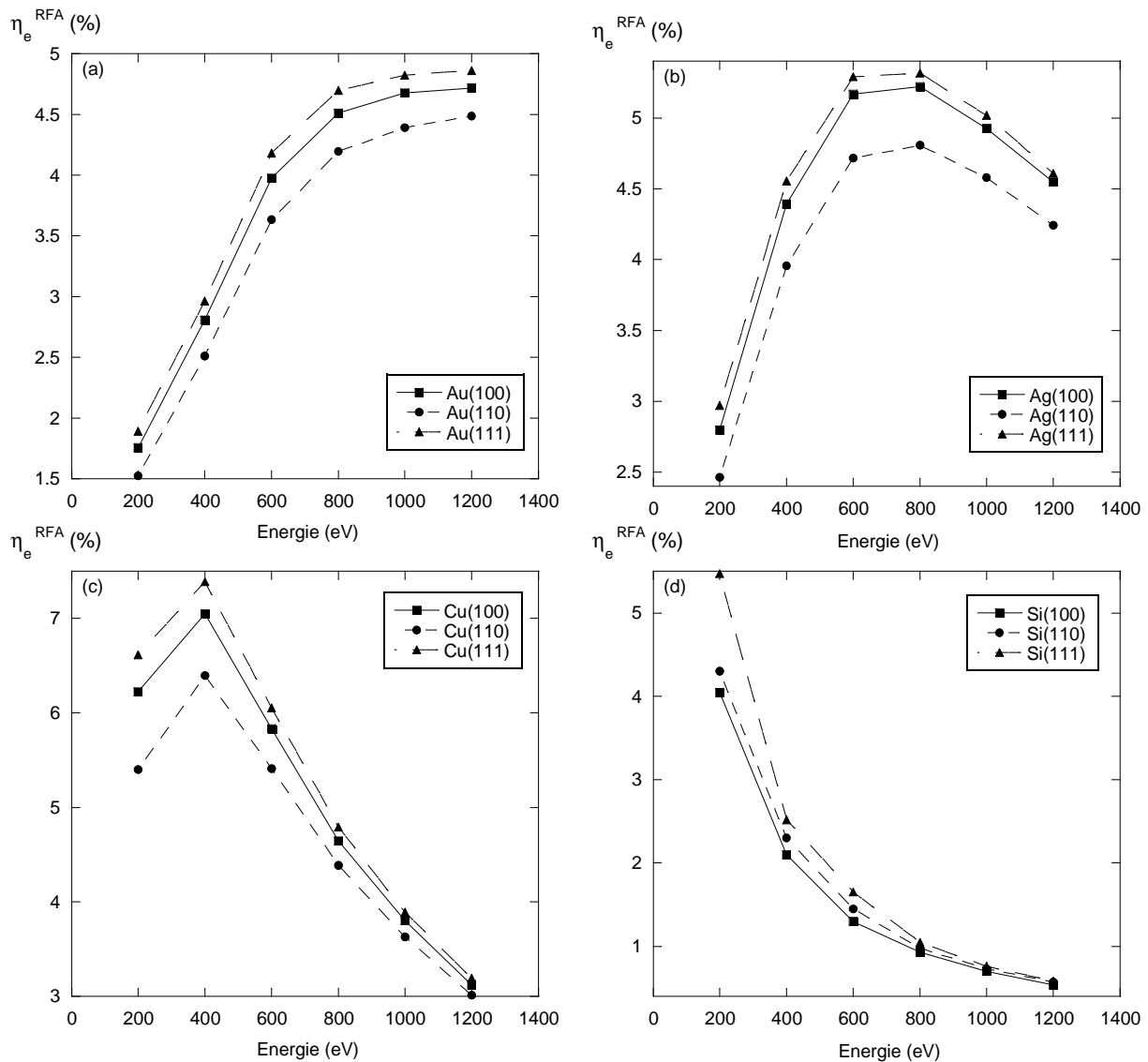


Figure III.18 : la dépendance énergétique de la valeur de η_e^{RFA} pour différents substrats cristallins Au (a), Ag (b), Cu (c), Si (d) à incidence normale

a- Substrat polycristallin

Le cas d'un échantillon polycristallin est étudié en faisant la moyenne des η_e^{RFA} des trois faces cristallographiques et cela pour chaque énergie. La figure III.19 représente les résultats pour quatre substrats polycristallins (Au, Ag, Cu, Si).

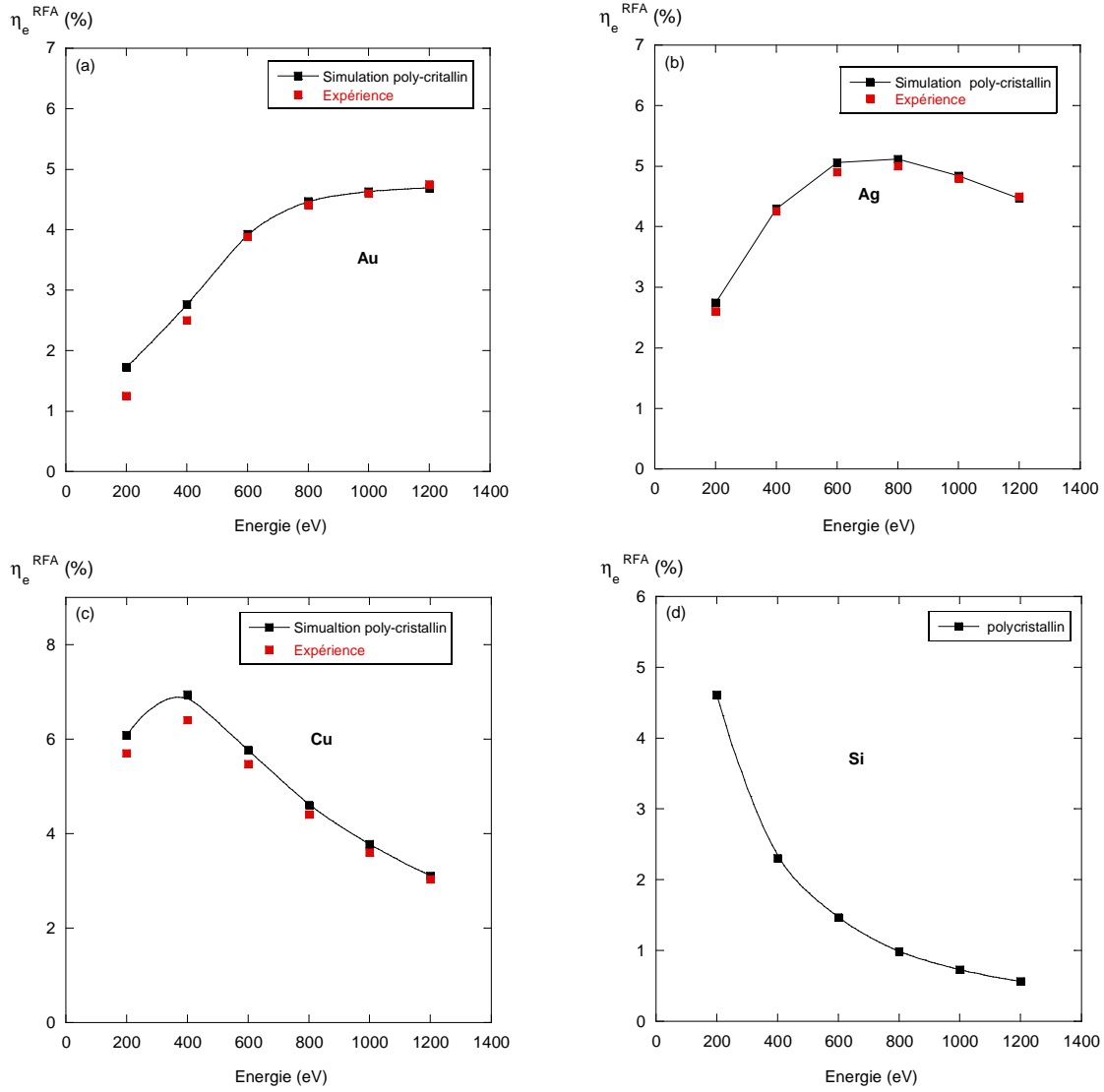


Figure III.19 : dépendance énergétique de la valeur de η_e^{RFA} pour les différents substrats polycristallins Au (a), Ag (b), Cu (c), Si (d)

De manière générale, on constate une forte similitude avec les résultats expérimentaux présentés au chapitre 1 sur la figure I.22. Les quelques écarts constatés sont sans doute dus aux valeurs des libres parcours moyens inélastiques λ_i calculés à partir de la formule TTP-2M.

b- Substrat amorphe :

Ici nous allons nous intéresser à la détermination du coefficient de réflexion élastique pour des substrats amorphes par la simulation MC2.

Pour cela on "bouge" les centres diffuseurs dans le plan atomique, en prenant un taux de recouvrement par maille différent de celui d'un plan cristallin connu.

Pour débiter une telle simulation, nous nous sommes basés sur le fait que:

$$\frac{\rho}{d} = cst, \text{ est toujours vrai pour un cristal donné.}$$

ρ est la densité superficielle et d est la distance entre deux plans atomiques.

A partir de cette équation on tire une valeur de ρ mathématiquement comprise entre celles de deux plans atomiques, comme par exemple dans le cas des plans (111) et (100). On exécute la simulation MC2 et enfin on moyenne les résultats trouvés. Les résultats obtenus par cette méthode sont représentés sur la figure III.20. Sur cette figure on représente l'allure des courbes des coefficients de réflexion obtenus pour quatre substrats amorphes (Au, Ag, Cu et Si) dans le cas d'un analyseur RFA.

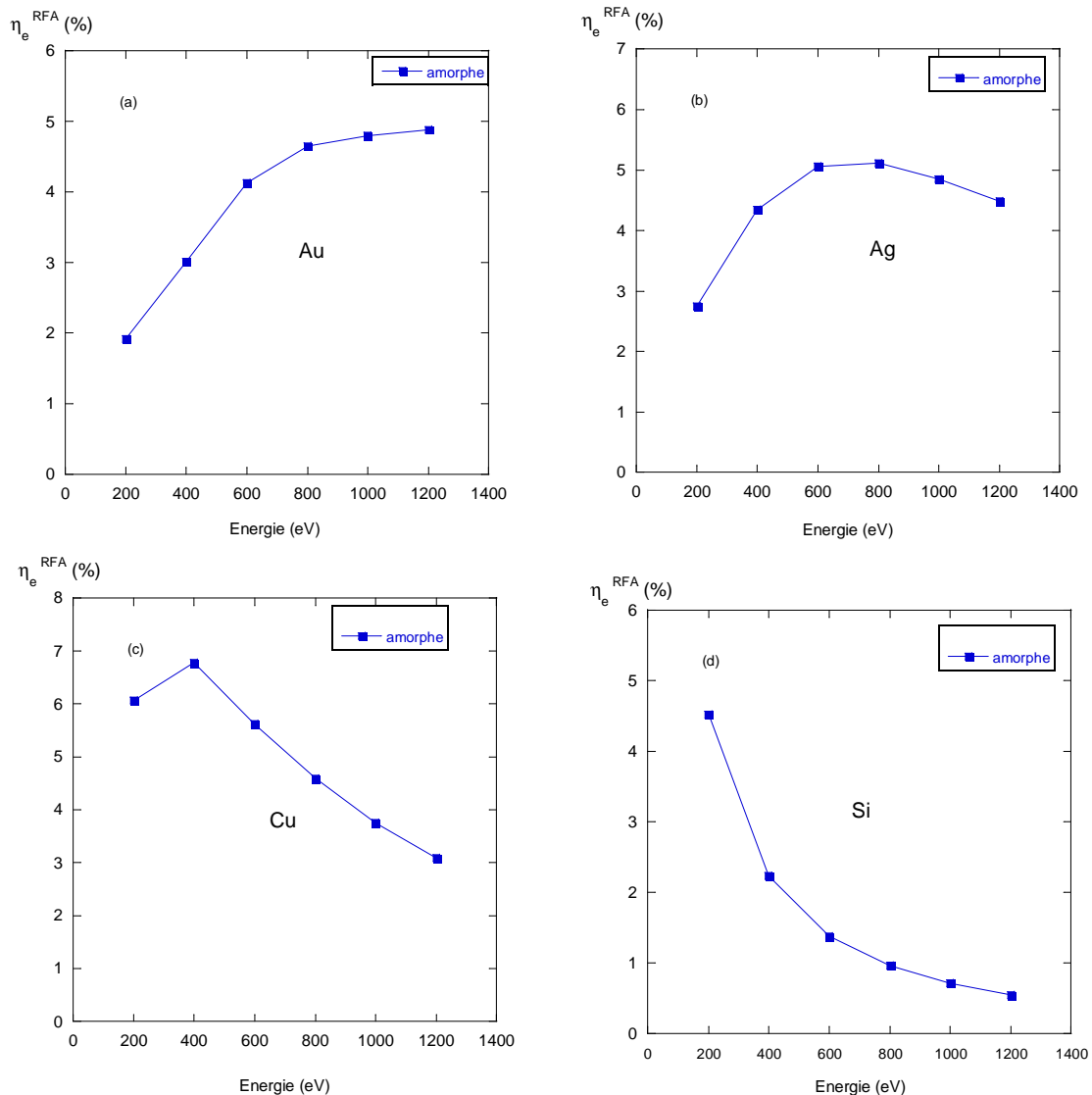


Figure III.20 : valeurs de η_e^{RFA} obtenus par simulation MC2 pour les différents substrats amorphes Au (a), Ag (b), Cu (c), Si (d)

II.3.4.2 Les plasmons de surface

a- Test de vérification des pertes de surface à l'entrée et à la sortie des échantillons

Cette étude nous permet de vérifier une étape cruciale de la simulation MC2, puisque l'on teste la validité des probabilités de pertes énergétiques de surface $P_{\beta in}(E)$ et $P_{\beta out}(E)$ avec les angles d'entrée et de sortie des électrons après leurs cheminements dans le matériau. Ce test est purement, il permet de valider la partie des excitations de surface dans notre programme. On considère que le faisceau d'électrons primaires est normal à la surface de l'échantillon ($\beta_{in}=0^\circ$).

Soit $\eta_e^1(E, \beta_{out})$ le pourcentage d'électrons réfléchis élastiquement par les centres diffuseurs d'une monocouche atomique et par unité de surface. Les probabilités pour qu'un électron traverse la surface sans aucune excitation sont données par les équations suivantes:

$${}^0P_{\beta in}(E) = e^{-P_{\beta in}^{CH}} \quad {}^0P_{\beta out}(E) = e^{-P_{\beta out}^{CH}} \quad (III.46)$$

$$\text{avec } P_{0^\circ}^{CH}(E) = \frac{a_{CH}}{\sqrt{E}} \quad \text{et} \quad P_{\beta out}^{CH}(E) = \frac{P_{\beta out}^{CH}(E)}{\cos \beta_{out}} \quad (III.47)$$

La formule générale de l'EPES s'écrit de la forme:

$$\eta_e(E) = {}^0P_{0^\circ}(E) \times \int_{0^\circ}^{90^\circ} \frac{\eta_e^1(E, \beta_{out})}{1 - \alpha_{0^\circ} \alpha_{\beta_{out}}} {}^0P_{\beta_{out}}(E) d\beta_{out} \quad (III.48)$$

De manière à comptabiliser les électrons sortant par canaux d'émission entre $[0^\circ \text{ à } 90^\circ]$ avec un pas de 10° , cette formule peut simplement s'écrire :

$$\eta_e(E) = {}^0P_{0^\circ}(E) \times \sum_{\beta_{out}=0^\circ}^{90^\circ} \frac{\eta_e^1(E, \beta_{out})}{1 - \alpha_{0^\circ} \alpha_{\beta_{out}}} {}^0P_{\beta_{out}}(E) \quad (III.49)$$

Trois simulations sont effectuées pour tester ces pertes de surface. On peut représenter, ces simulations par des formules mathématiques telles que :

1- on tient compte des excitations de surface à l'entrée de l'échantillon $P_{\beta in}(E)$:

$$\eta_{e_1}(E) = {}^0P_{0^\circ}(E) \times \sum_{\beta_{out}=0^\circ}^{90^\circ} \frac{\eta_e^1(E, \beta_{out})}{1 - \alpha_{0^\circ} \alpha_{\beta_{out}}} \quad (III.50)$$

2- on tient compte des interactions de surface à la sortie de l'échantillon $P_{\beta out}(E)$:

$$\eta_{e_2}(E) = \sum_{\beta_{out}=0^\circ}^{90^\circ} \frac{\eta_e^1(E, \beta_{out})}{1 - \alpha_{0^\circ} \alpha_{\beta_{out}}} {}^0P_{\beta_{out}}(E) \quad (III.51)$$

3- on ne tiens pas compte des excitations de surface :

$$\eta_e^{Bulk}(E) = \sum_{\beta_{out}=0^\circ}^{90^\circ} \frac{\eta_e^1(E, \beta_{out})}{1 - \alpha_{0^\circ} \alpha_{\beta_{out}}} \quad (III.52)$$

$\eta_e^{Bulk}(E)$ présente le terme central dans les deux équations (III.50) et (III.51). Au final on obtient les probabilités ${}^0P_{\beta_{out}}(E)$ et ${}^0P_{\beta_{in}}(E)$ en faisant les rapports suivants :

$${}^0P_{\beta_{out}}(E) = \frac{\eta_{e_2}(E)}{\eta_e^{Bulk}(E)} \quad {}^0P_{\beta_{in}}(E) = \frac{\eta_{e_1}(E)}{\eta_e^{Bulk}(E)} \quad (III.53)$$

Ces probabilités sont calculées et vérifiées pour tous les canaux d'émission.

Les simulations sont effectuées sur deux substrats (Au(100), Ag(100)) pour deux énergies primaires 200 eV et 1000 eV avec incidence normale du faisceau d'électrons.

L'ensemble des résultats obtenus est représenté et comparé avec l'équation (III.47) sur la figure III.21. Nous constatons que ${}^0P_{0^\circ}(E)$ reste bien constant pour tous les substrats, puisqu'on est à l'incidence normale ($\beta_{in}=0^\circ$). Par contre ${}^0P_{\beta_{out}}(E)$ diminue avec l'angle d'émission. On peut conclure, que les pertes de surface sont importantes à des grands angles, ce qui provoque une réduction de l'intensité du pic élastique. Nous avons aussi vérifié cela pour le cuivre et le silicium.

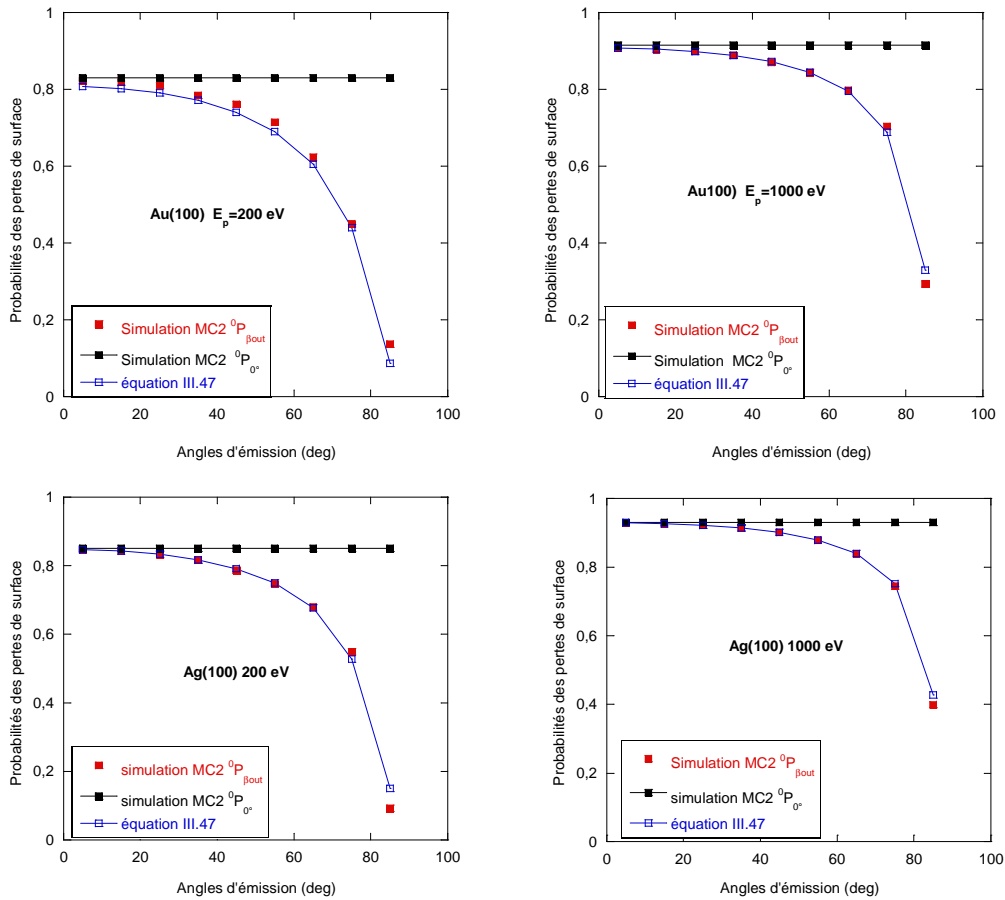


Figure III.21 : comparaison ${}^0P_{0^\circ}(E)$ et ${}^0P_{\beta_{out}}(E)$ obtenus à l'aide de MC2 et ceux donnés par l'équation III.43 pour deux éléments (Au et Ag) et pour deux énergies primaires (200 eV et 1000 eV)

b- Importance des événements de surface sur les valeurs de η_e

Un autre but de cette étude est aussi de comparer les résultats de la simulation en prenant en compte ou non les plasmons de surface et observer l'influence de ce paramètre sur les mesures EPES.

Les figures III.22 (a-d) représentent l'évolution du pourcentage η_e en fonction de l'énergie, avec ou sans pertes de surface pour les échantillons Au(100), Ag(100), Cu(100) et Si(100). Nous pouvons voir que le coefficient de réflexion élastique est significativement réduit lorsque le programme prend en compte les interactions de surface et cela quelle que soit l'énergie des électrons primaires.

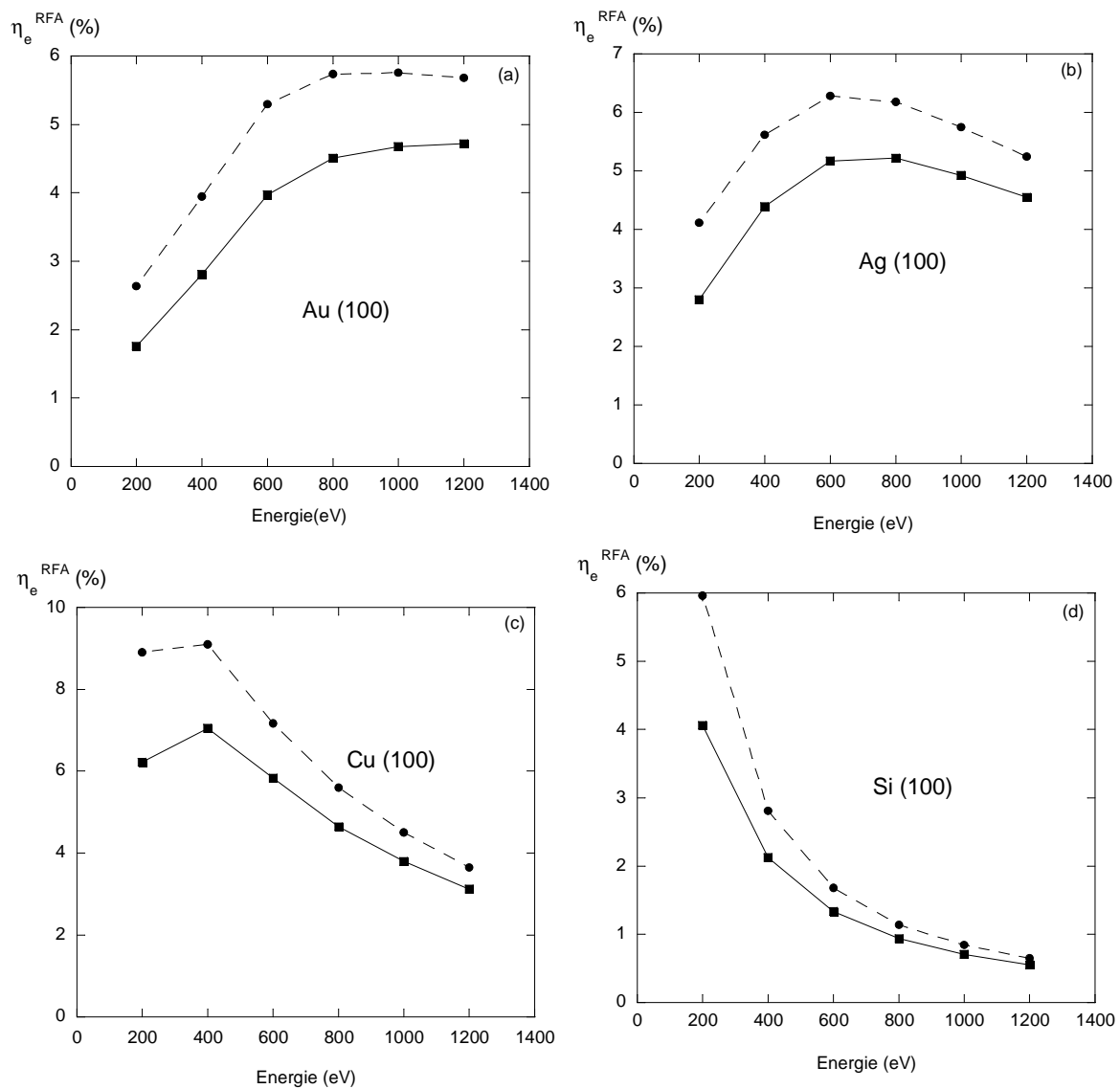


Figure III.22 valeurs de η_e^{RFA} pour les substrats cristallins Au (a), Ag (b), Cu (c), Si (d)
(- -●- - sans effet de surface, ---■--- avec effets de surface)

On peut représenter ces deux simulations par deux formules mathématiques, basées sur le modèle couche par couche et avec l'angle d'acceptance de l'analyseur RFA. Ces formules mathématiques sont données par :

$$\eta_e^{RFA}(E) = {}^0P_{0^\circ}(E) \times \int_{0^\circ}^{55^\circ} \frac{\eta_e^1(E, \beta_{out})}{1 - \alpha_{0^\circ} \alpha_{\beta_{out}}} \times {}^0P_{\beta_{out}}(E) d\beta_{out} \quad (III.54)$$

$$\eta_e^{Bulk}_{RFA}(E) = \int_{0^\circ}^{55^\circ} \frac{\eta_e^1(E, \beta_{out})}{1 - \alpha_{0^\circ} \alpha_{\beta_{out}}} d\beta_{out} \quad (III.55)$$

avec $\eta_e^1(E, \beta_{out})$ le coefficient de réflexion élastique d'une monocouche atomique, il est le même pour les deux formules.

$\eta_e^{RFA}(E)$ correspond au pourcentage des électrons réfléchis élastiquement dans l'ouverture du RFA (avec excitation de surface).

$\eta_e^{Bulk}_{RFA}(E)$ correspond au pourcentage des électrons réfléchis élastiquement dans la région de volume.

On peut se poser la question de l'homothétie entre les deux types de courbes. Pour cela nous définissons le facteur d'influence des pertes d'énergies de surface D. Ce facteur est le rapport des résultats de la simulation MC2 sans perte de surface et ceux avec pertes de surface. Les figures III.23 (a-d) présentent l'allure du rapport D.

Suivant les formules (III.54 et 55), D s'écrit :

$$D = \frac{\eta_e^{Bulk}_{RFA}(E)}{\eta_e^{RFA}(E)} \quad (III.56)$$

Nous pouvons observer que ce rapport n'est pas constant et diminue lentement avec l'énergie primaire et est important à faible énergie, les courbes ne sont pas homothétiques.

D'une manière plus précise D peut s'écrire :

$$D = \frac{\int_{0^\circ}^{55^\circ} \frac{\eta_e^1(E, \beta_{out})}{1 - \alpha_{0^\circ} \alpha_{\beta_{out}}} d\beta_{out}}{e^{-\frac{a_{CH}}{\sqrt{E} \cos 0^\circ}} \int_{0^\circ}^{55^\circ} \frac{\eta_e^1(E, \beta_{out})}{1 - \alpha_{0^\circ} \alpha_{\beta_{out}}} e^{-\frac{a_{CH}}{\sqrt{E} \cos \beta_{out}}} d\beta_{out}} \quad (III.57)$$

on rappelle que ${}^0P_{0^\circ}(E) = e^{-P_{0^\circ}^{CH}} = e^{-\frac{a_{CH}}{\sqrt{E}}}$ et ${}^0P_{\beta_{out}}(E) = e^{-P_{\beta_{out}}^{CH}} = e^{-\frac{a_{CH}}{\sqrt{E} \cos \beta_{out}}}$

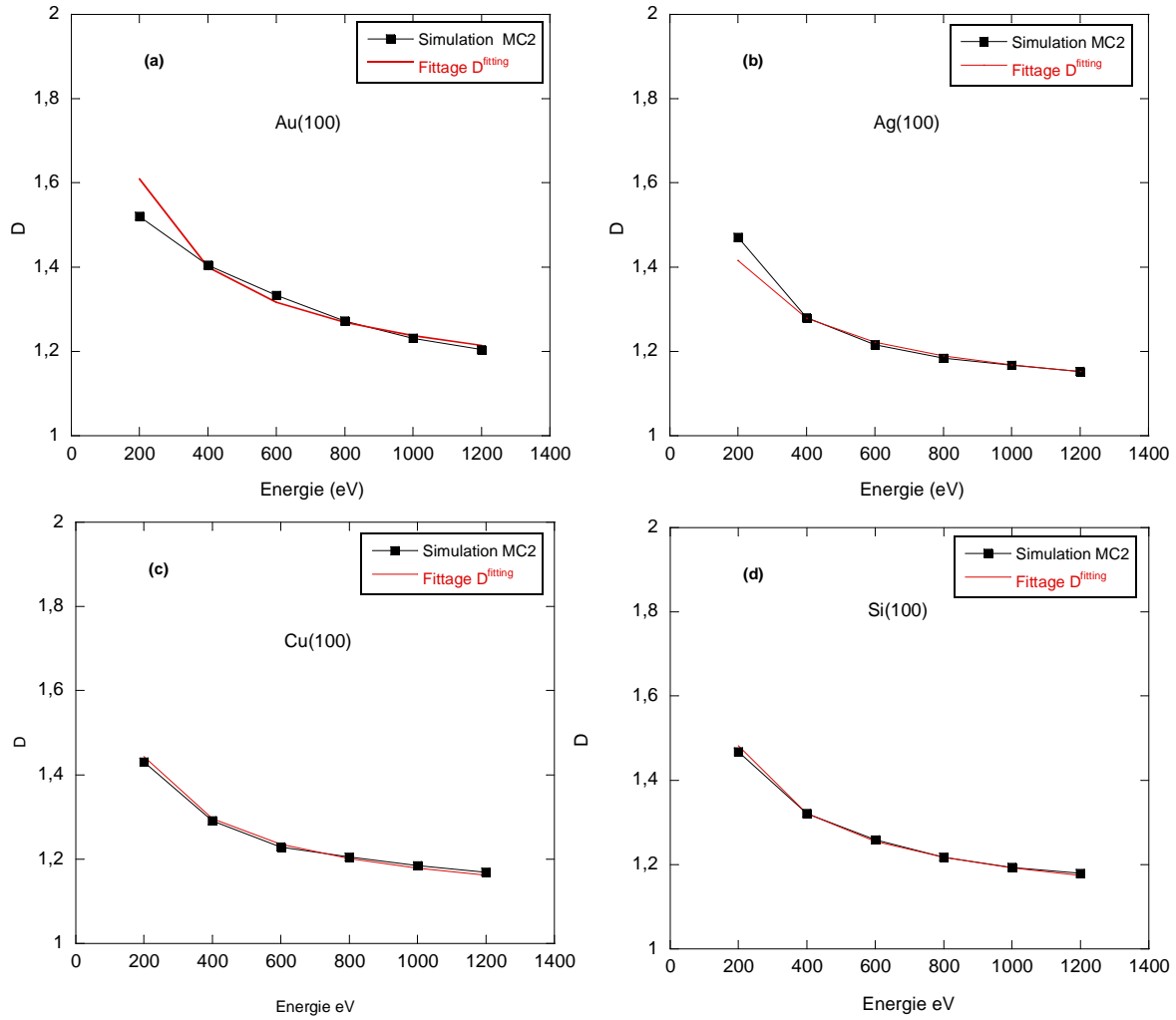


Figure III.23 : dépendance énergétique de D pour différents substrats cristallins Au (a), Ag (b), Cu (c), Si (d)

A ce stade posons-nous la question s'il existe un cosinus d'angle de sortie moyen $\langle \beta_{out} \rangle$ tel que mathématiquement le rapport D s'écrive sous une forme plus simple :

$$D = e^{+\frac{a_{CH}}{\sqrt{E}} \left(1 + \frac{1}{\cos \langle \beta_{out} \rangle} \right)} \quad (III.59)$$

avec a_{CH} est un facteur dépendant du matériaux utilisé, égal à 2.5, 2.45, 2.34 et 3.06 pour le silicium, le cuivre, l'argent et l'or.

On obtient le rapport D égal à :

$$D = \frac{\int_{0^\circ}^{55^\circ} \frac{\eta_e^1(E, \beta_{out})}{1 - \alpha_0 \alpha_{\beta_{out}}} d\beta_{out}}{e^{-\frac{a_{CH}}{\sqrt{E} \cos 0^\circ}} e^{-\frac{a_{CH}}{\sqrt{E} \cos \langle \beta_{out} \rangle}} \int_{0^\circ}^{55^\circ} \frac{\eta_e^1(E, \beta_{out})}{1 - \alpha_0 \alpha_{\beta_{out}}} d\beta_{out}} \quad (III.58)$$

Cet angle moyen $\langle \beta_{out} \rangle$ serait-il le même pour toutes les énergies et mieux encore pour tous les quatre matériaux ?

Pour répondre à ces questions, on a trouvé les fonctions exponentielles les plus corrélées aux résultats comme montré sur les graphes de la figure III.23.

Par lissage numérique on trouve qu'il existe un angle moyen $\langle \beta_{out} \rangle$ pour chaque matériau obéissant à la relation (III.59) ce qui se traduit par :

$$D^{fitting} = e^{\frac{2.34}{\sqrt{E}} \left(1 + \frac{1}{\cos 39^\circ} \right)} \quad \text{pour Ag(100)} \quad (III.60)$$

$$D^{fitting} = e^{\frac{3.06}{\sqrt{E}} \left(1 + \frac{1}{\cos 33,5^\circ} \right)} \quad \text{pour Au(100)} \quad (III.61)$$

$$D^{fitting} = e^{\frac{2.45}{\sqrt{E}} \left(1 + \frac{1}{\cos 27^\circ} \right)} \quad \text{pour Cu(100)} \quad (III.62)$$

$$D^{fitting} = e^{\frac{2.5}{\sqrt{E}} \left(1 + \frac{1}{\cos 35,6^\circ} \right)} \quad \text{pour Si(100)} \quad (III.63)$$

En faisant la moyenne des $\langle \beta_{out} \rangle$ on obtient une direction égale à 34° .

III.3.4.3 Influence des pertes d'énergie de surface sur le libre parcours moyen inélastique λ_i

Dans cette partie, nous nous intéresserons à l'influence des pertes énergétiques de surface sur le parcours moyen inélastique λ_i . L'étude portera exclusivement sur un substrat de cuivre. Tous les résultats et les courbes présentés dans cette partie sont calculés par la simulation MC2.

Cinq différentes simulations ont été exécutées afin de déterminer la variation des valeurs de λ_i pour les différentes orientations cristallographiques :

- la première simulation tient compte des pertes de surface et utilise λ_i d'après la formule TPP-2M [45] (simulation 1). Elle nous a permis d'avoir un coefficient de réflexion élastique de référence pour les autres simulations restantes. Le η_e^{RFA} obtenu va nous servir comme une valeur de référence lorsqu'on varie la quantité des pertes de surface.
- une simulation MC2 sans tenir compte des plasmons de surface ;
- une simulation MC2 en prenant en compte des plasmons de surface à un pourcentage de 50% de sa valeur ;
- une simulation MC2 en prenant en compte des plasmons de surface à un pourcentage de 150% ;
- une simulation MC2 en prenant en compte des plasmons de surface à un pourcentage de 200% (le double de la valeur initiale);

La figure III.24 schématise le processus que l'on vient de décrire dans l'intention d'obtenir les parcours moyens inélastiques suivant la quantité de pertes de surface.

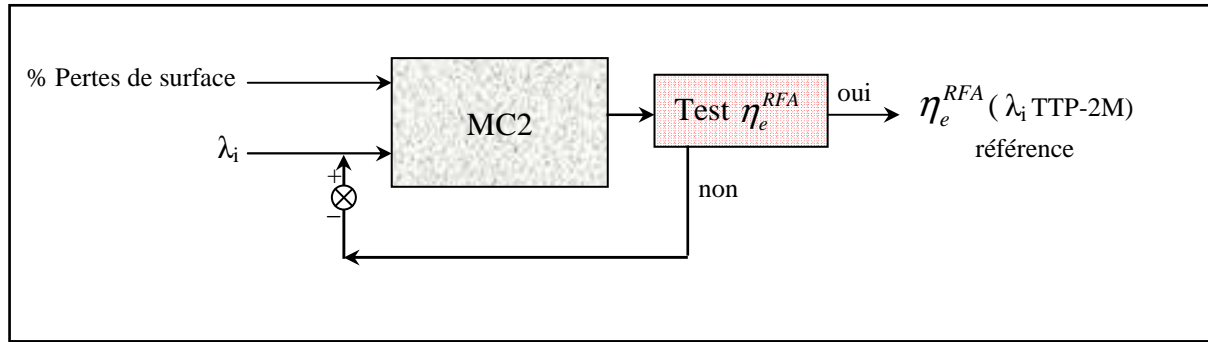


Figure III.24 : présentation schématique du déroulement informatique permettant de trouver λ_i en fonction des interactions de surface

A chaque fois qu'on a changé la quantité des pertes de surface, on a essayé de retrouver la même valeur de η_e^{RFA} obtenue par la simulation numéro 1 en faisant varier le parcours moyen inélastique λ_i .

La figure III.25 présente les valeurs des λ_i obtenues à partir des résultats des simulations MC2 en faisant varier les pertes de surface en fonction de l'énergie des électrons primaires pour trois orientations cristallographiques (100), (110) et (111). Les valeurs sont comparées avec celles obtenues par la formule de TPP2-M.

Nous pouvons observer sur cette figure que l'évolution des valeurs des λ_i augmente avec l'énergie primaire. Aussi, lorsqu'on diminue la quantité des plasmons de surface les parcours moyens inélastiques deviennent plus faibles inversement lorsqu'on augmente l'interaction de surface le parcours moyen inélastique devient plus grand.

En effet, lorsqu'on augmente la quantité des plasmons de surface, moins d'électrons vont exciter le substrat, et si on veut garder le même nombre d'électrons rétrodiffusés élastiquement, cela nous oblige à augmenter le parcours moyen inélastique et à favoriser le choc élastique. Un raisonnement semblable est aussi valable dans l'autre sens lorsqu'on diminue la quantité des pertes énergétiques de surface.

Enfin soulignons un résultat important, on ne peut pas augmenter la quantité des pertes de surface de plus de 200%, parce qu'au delà de cette limite, on ne peut pas retrouver le nombre d'électrons rétrodiffusés élastiquement donné par la simulation 1.

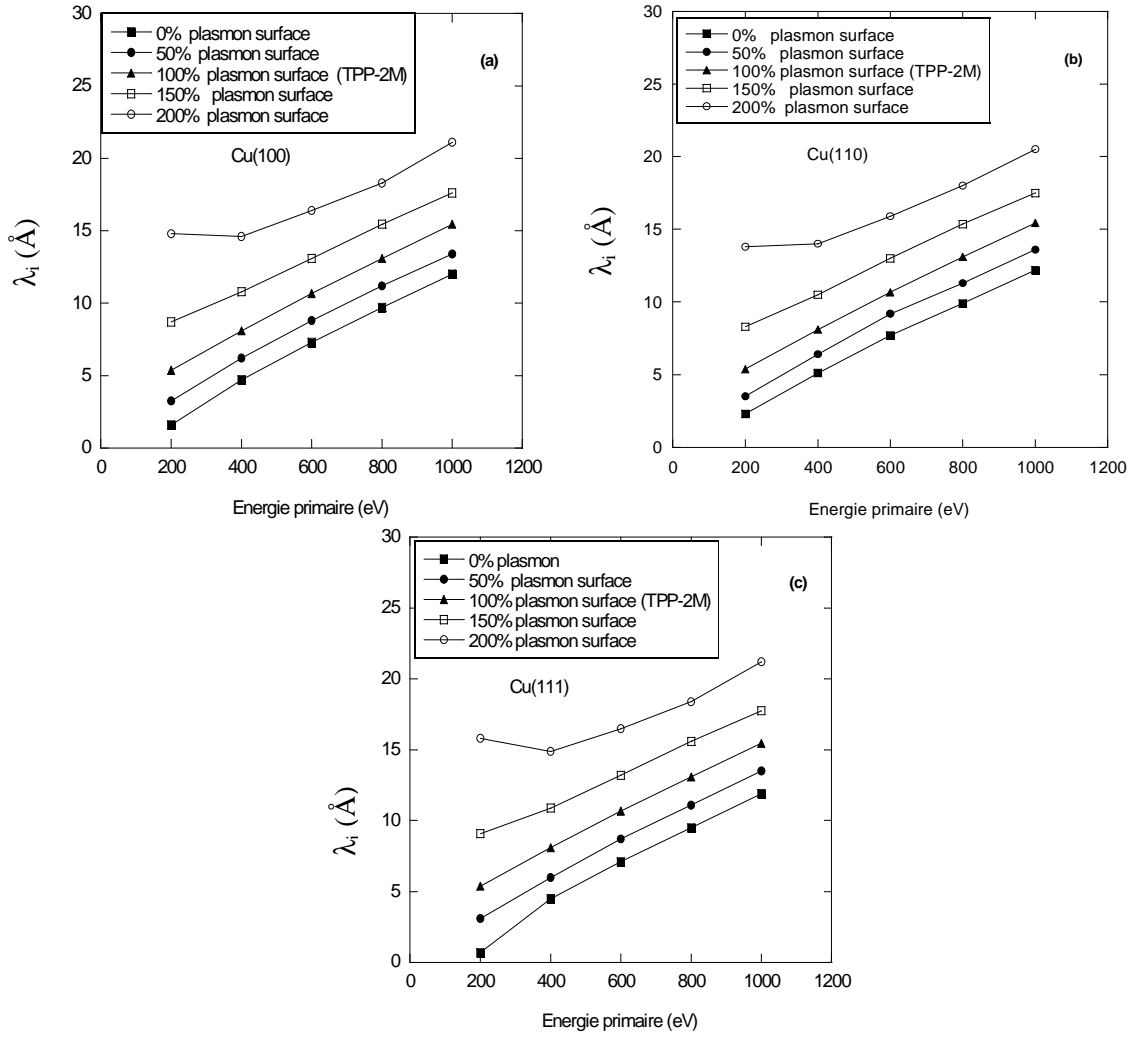


Figure III.25 : variations du parcours moyen inélastique λ_i (a) Cu(100), (b) Cu(110) et (c) Cu(111) en fonction de l'énergie primaire et des pertes de surface

Dans le cas du cuivre, la figure III.26 (a-d) indique l'évolution du libre parcours moyen inélastique λ_i obtenu par la simulation MC2 en fonction de la quantité de pertes en surface pour trois orientations cristallographiques (100), (110) et (111).

On remarque que le libre parcours moyen inélastique ne dépend pas de l'orientation cristallographique. Cependant une légère différence apparaît pour les basses énergies. Cela peut être expliqué par le fait que la majorité des électrons reviennent de la première monocouche de la surface (80%), et n'ont pas cheminé dans le matériau comme nous allons le voir dans la partie suivante du mémoire.

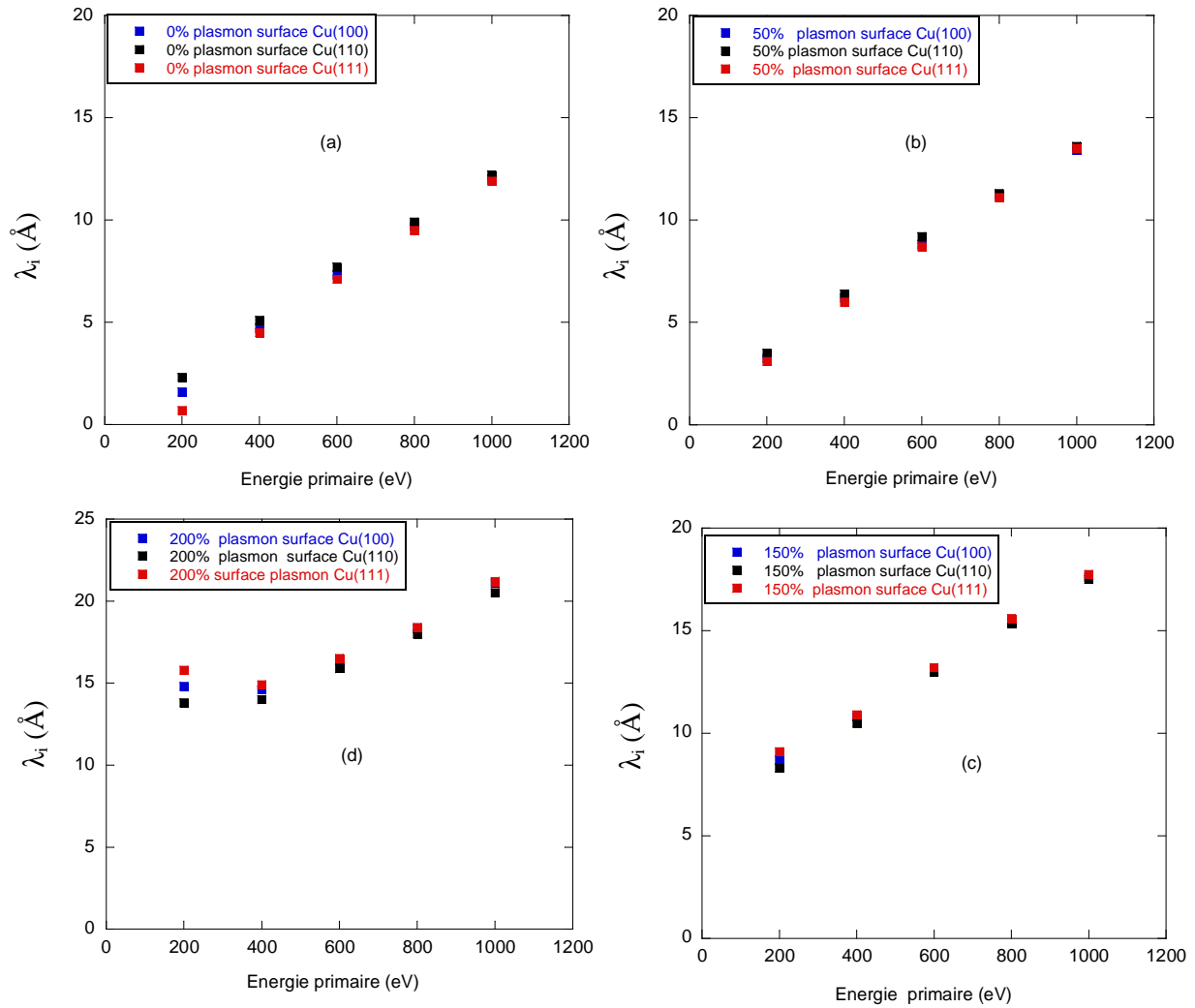


Figure III.26 : valeurs de λ_i en fonction des pertes d'énergie des surfaces et pour différentes orientations cristallographiques Cu(100), Cu(110) et Cu(111)

III.3.5 Provenance des électrons

Le programme permet de savoir jusqu'où un électron peut pénétrer à l'intérieur du substrat avant d'être réfléchi. Il est donc possible de connaître, le nombre d'électrons réfléchis élastiquement ayant atteint chaque couche atomique au sein du matériau.

La figure III.27 représente le nombre d'électrons réfléchis élastiquement par les trois premières monocouches et pour trois indices monocristallins pour des échantillons d'argent, d'or, de cuivre et de silicium. À basse énergie (200 eV), la majorité des électrons proviennent des deux premières couches atomiques. Pour une énergie de 1000 eV, les électrons pénètrent plus à l'intérieur du matériau et proviennent de 3-4 monocouches.

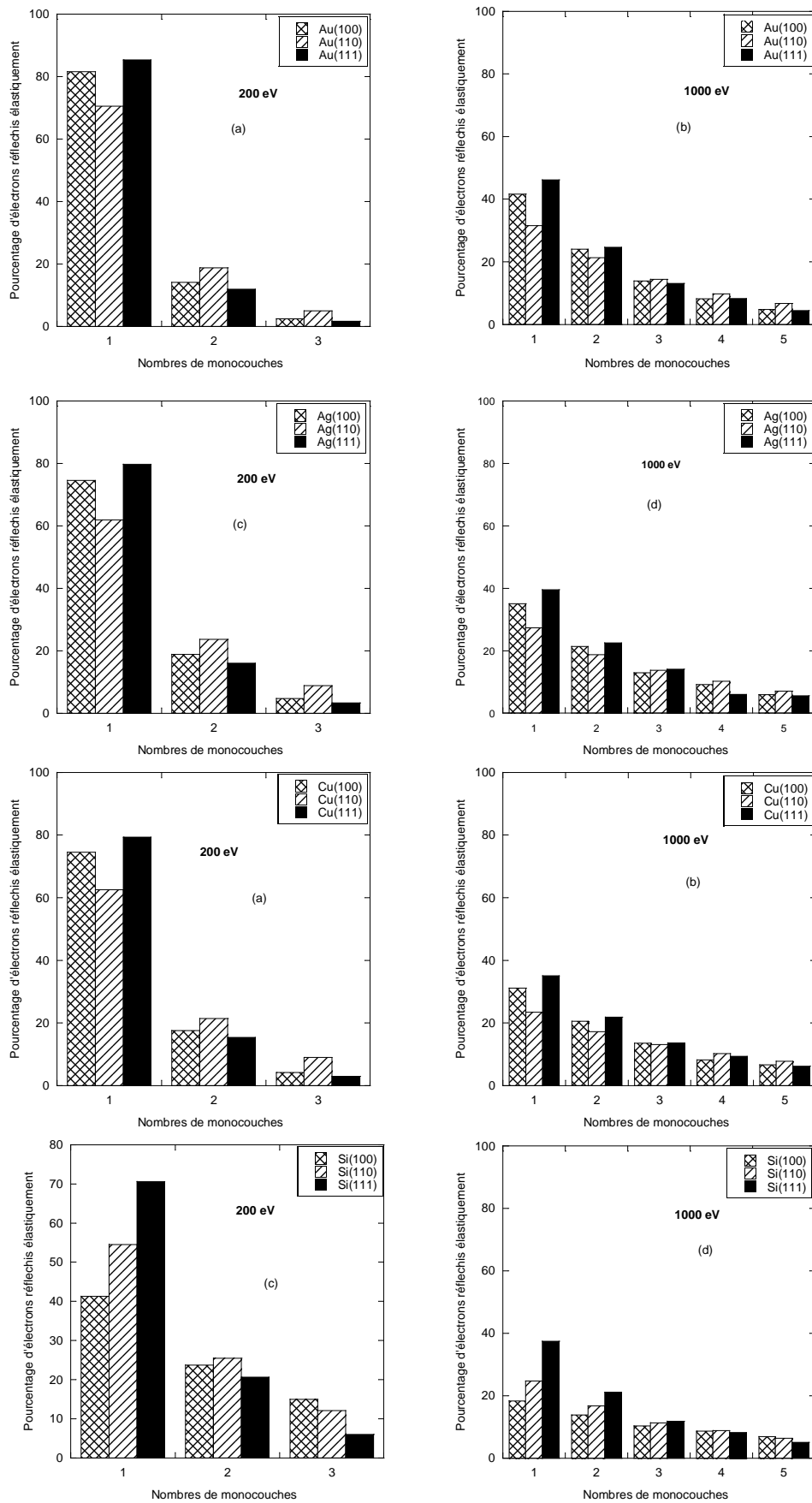


Figure III.27 : nombre de couches atteintes par les électrons élastiques pour quatre substrats (Au, Ag, Cu et Si) et pour trois plans atomiques (100), (110) et (111) à deux énergies primaires (200 eV et 1000 eV)

Ces résultats confirment la grande sensibilité de surface de l'EPES. Il est donc possible en modulant l'énergie primaire des électrons, de jouer sur la profondeur atteinte par les électrons et donc d'analyser les couches atomiques de la zone superficielle. Cette méthode est définie par l'acronyme MM-EPES (Multi-Mode Elastic Peak Electron Spectroscopy).

III.4 Applications de la simulation MC2

III.4.1 Modèle final développé pour calculer $\eta_e^{RFA}(E)$

A ce stade et afin de proposer un modèle final pour calculer le coefficient de réflexion élastique obtenu par un analyseur RFA, nous passons par une étape de simplification de l'équation (III.54). Rappelons que le coefficient de réflexion élastique dans l'acceptance de l'analyseur RFA est donné par :

$$\eta_e^{RFA}(E) = {}^0P_{0^\circ}(E) \times \int_{0^\circ}^{55^\circ} \frac{\eta_e^1(E, \beta_{out})}{1 - \alpha_{0^\circ} \alpha_{\beta_{out}}} \times {}^0P_{\beta_{out}}(E) d\beta_{out} \quad (III.64)$$

on transforme cette équation:

$$\eta_e^{RFA}(E) = \frac{1}{1 - \langle \alpha \rangle^2} {}^0P_{0^\circ}(E) \int_{0^\circ}^{55^\circ} \eta_e^1(E, \beta_{out}) {}^0P_{\beta_{out}}(E) d\beta_{out} \quad (III.65)$$

avec $\langle \alpha \rangle$ est un facteur moyen de transmission des couches pour un RFA.

Posons $\eta_e^{1RFA}(E)$ la quantité correspondante au pourcentage d'électrons réfléchis élastiquement par une monocouche atomique du substrat en prenant en compte des pertes de surface (entrée et sortie). Cette quantité est entièrement accessible dans notre programme de MC2, elle est égale à :

$$\eta_e^{1RFA}(E) = {}^0P_{0^\circ}(E) \int_{0^\circ}^{55^\circ} \eta_e^1(E, \beta_{out}) {}^0P_{\beta_{out}}(E) d\beta_{out} \quad (III.66)$$

L'expression III.65 devient alors à :

$$\eta_e^{RFA}(E) = \frac{\eta_e^{1RFA}(E)}{1 - \langle \alpha \rangle^2} \quad (III.67)$$

La détermination du facteur moyen $\langle \alpha \rangle$ est le point clé pour valider cette expression semi-empirique.

III.4.1.1 Détermination du facteur moyen de transmission des couches $\langle \alpha \rangle$ pour un RFA

a- En tenant compte des pertes de surface :

A l'aide de différentes simulations sur quatre substrats (Au (100), Ag(100), Cu(100) et Si(100)) et à différentes énergies primaires, nous pouvons comparer entre eux les résultats des formules (III.65) et (III.67). C'est ce que l'on a fait sous forme de graphiques qui sont montrés sur la figure III.28 (a-d).

Selon le meilleur lissage des courbes à l'aide de l'équation (III.67), on constate que $\langle \alpha \rangle$ est de la forme:

$$\langle \alpha \rangle = \alpha^{\frac{1}{k}} \text{ avec } k = 0.70 \pm 0.02. \quad (\text{III.68})$$

Ce terme k sera appelé le facteur d'appareillage du RFA pour la spectroscopie EPES. La valeur de k peut être considérée en quelque sorte comme le cosinus de l'angle moyen $\langle \beta_{out} \rangle \approx 45^\circ$.

Notre simulation MC2 confirme le facteur proposé par Gruzza et al [4,39], où les auteurs ont obtenu la valeur $k = 0.8$ mais avec une méthode mathématique essentiellement analytique.

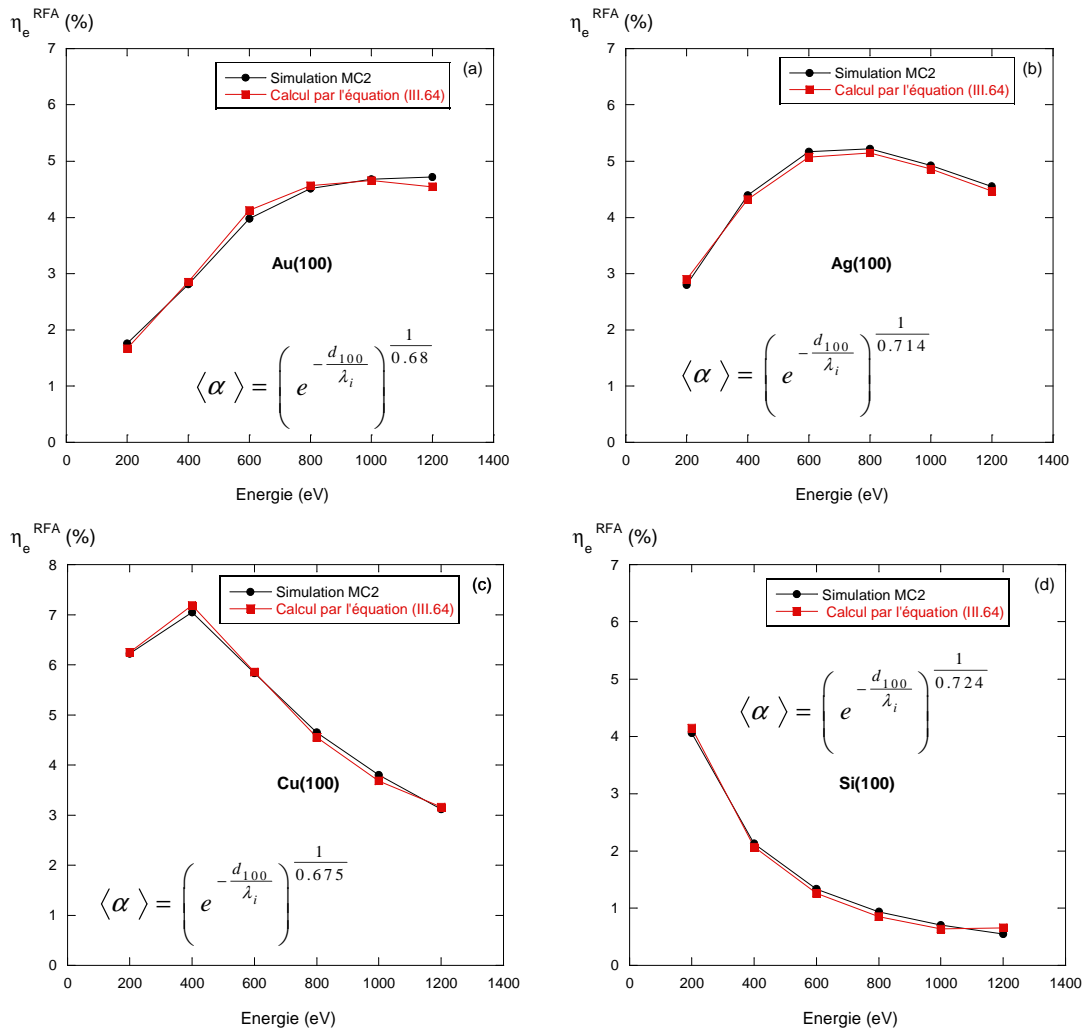


Figure III.28 : résultats comparatifs entre simulation MC2 et la formule (III.64) pour la détermination du facteur d'appareillage k

b- Sans tenir compte des pertes de surface :

Le but de cette partie est de prouver que ce facteur d'appareillage du RFA est lié essentiellement au cheminement des électrons dans la matière et à la réflexion élastique des électrons provenant de l'échantillon. En effet, les pertes de surface peuvent être supprimées dans notre simulation et on constate alors que les résultats donnent le même facteur d'appareillage.

En utilisant le même principe que précédemment, mais cette fois ci sans perte de surface, l'équation (III.65) s'écrit :

$$\eta_{e \text{ RFA}}^{Bulk}(E) = \frac{1}{1-\langle\alpha\rangle^2} \int_{0^\circ}^{55^\circ} \eta_e^1(E, \beta_{out}) d\beta_{out} \quad (\text{III.69})$$

avec

$$\eta_{e \text{ sans}}^{1RFA}(E) = \int_{0^\circ}^{55^\circ} \eta_e^1(E, \beta_{out}) d\beta_{out} \quad (\text{III.70})$$

$\eta_{e \text{ sans}}^{1RFA}(E)$ correspond au pourcentage d'électrons réfléchis élastiquement par une monocouche atomique du substrat sans tenir compte des pertes de surface.

Le but est de retrouver la forme du facteur $\langle\alpha\rangle$ pour valider l'équation suivante :

$$\eta_{e \text{ RFA}}^{Bulk}(E) = \frac{\eta_{e \text{ sans}}^{1RFA}(E)}{1-\langle\alpha\rangle^2} \quad (\text{III.71})$$

La figure III.29 (a-d) présente les résultats de la simulation MC2 obtenus pour des surfaces (100) d'or, d'argent, de cuivre et de silicium sans tenir compte des plasmons de surface. Ces résultats sont lissés avec l'équation (III.71), et on obtient exactement la même valeur du facteur d'appareillage du RFA :

$$\langle\alpha\rangle = \alpha^{\frac{1}{k}} \quad \text{avec} \quad k = 0.70 \pm 0.02 \quad \text{et} \quad \alpha = e^{-\frac{d}{\lambda_i(E)}} \quad (\text{III.72})$$

On conclut qu'il n'y a pas d'influence des pertes de surface sur le calcul de ce facteur, le coefficient de réflexion élastique obtenu par analyseur RFA peut s'écrire avec la nouvelle équation (III.67).

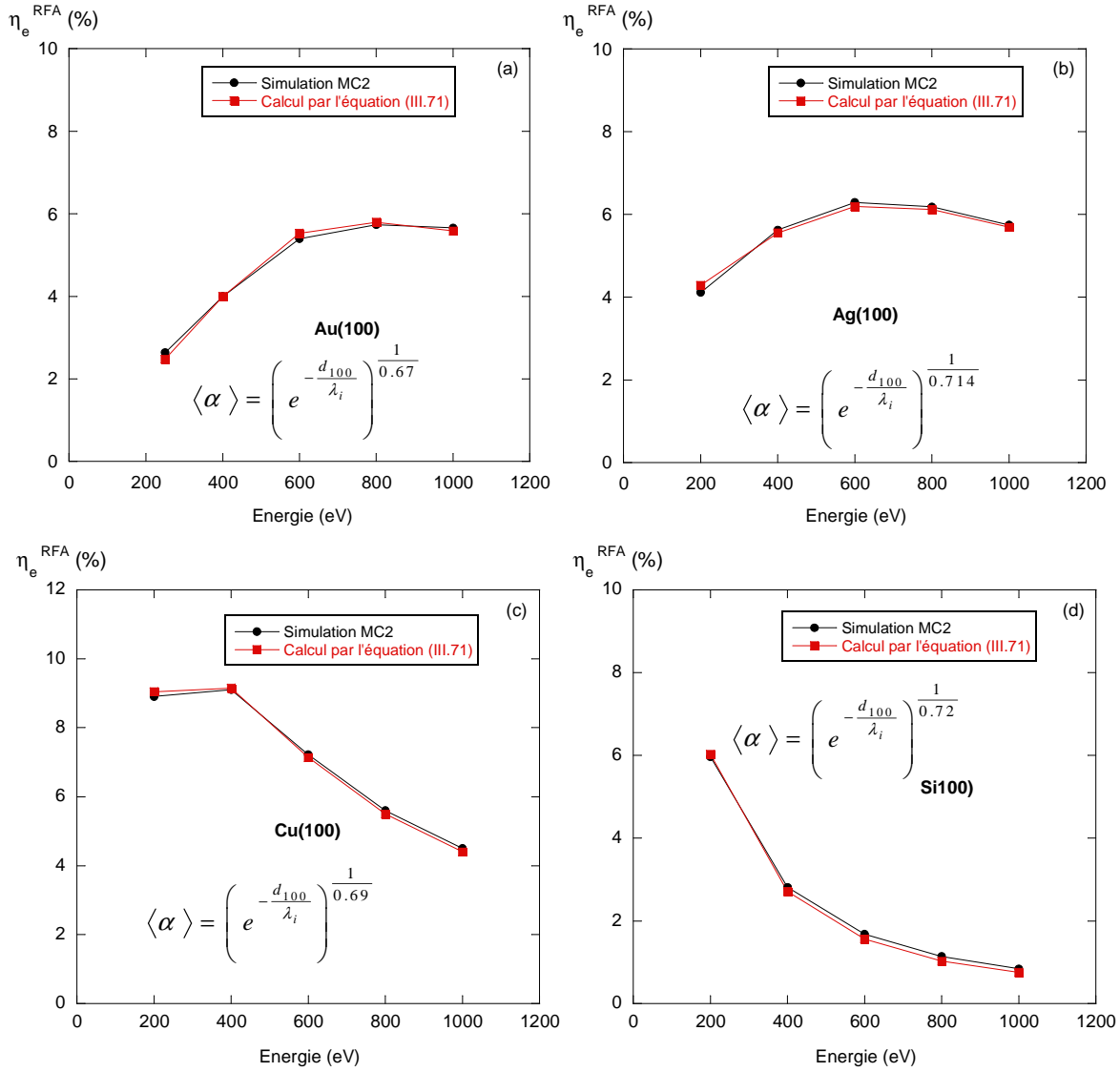


Figure III.29 : détermination du facteur de RFA pour MM-EPES en utilisant les résultats de la simulation MC2 et ceux de la formule (III.71)

c- Influence des orientations cristallographiques sur le calcul de $\langle \alpha \rangle$:

Une originalité de notre programme MC2 réside dans la connaissance des couches atteintes par les électrons. En effet, pour chaque électron à l'intérieur du matériau, nous allons savoir où il se situe. Cette partie du programme va nous permettre de tracer le pourcentage d'électrons réfléchis élastiquement en fonction des différentes couches atteintes ainsi que de calculer le rendement élastique de chaque couche atomique qui théoriquement est en puissance deux pour α . C'est-à-dire que le signal global est :

$$\eta_{e\ RFA}^{Bulk}(E) = \eta_{e\ sans}^{1RFA}(E)(1 + \langle \alpha \rangle^2 + \langle \alpha \rangle^4 + \dots + \langle \alpha \rangle^{2(n-1)} + \dots) \quad (III.73)$$

La contribution de la $n^{\text{ième}}$ couche est : $\eta_{e \text{ sans}}^{1RFA}(E) < \alpha >^{2(n-1)}$. En effet les électrons élastiques traversent deux fois n couches atomiques du substrat.

Afin de vérifier cela, les résultats donnés par la simulation sont montrés sur la figure III.30

On a représenté le pourcentage d'électrons réfléchis élastiquement en fonction des premières couches atteintes pour le substrat d'argent à 1000 eV. On remarque que le facteur $< \alpha >^2$ du faisceau primaire est bien vérifié au niveau du rendement élastique de chaque monocouche.

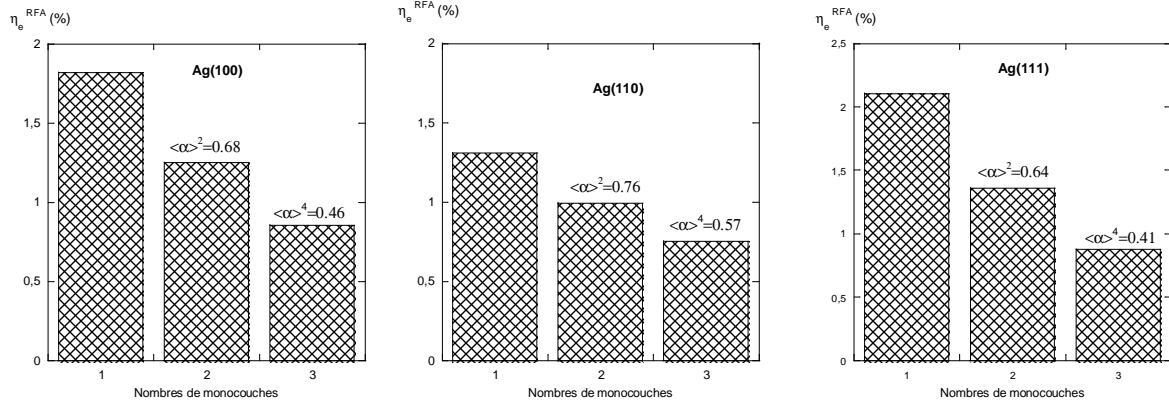


Figure III.30 : rendement élastique des trois premières monocouches atomiques pour un échantillon d'argent à 1000 eV. Vérification du facteur moyen de transmission $< \alpha >^2$

Les valeurs des $< \alpha >^2$ ont été obtenues à l'aide de la simulation MC2 en regardant à chaque couche atteinte, comme elles dépendent des indice hkl , on écrira maintenant $< \alpha >_{hkl}^2$.

En utilisant le résultat de la partie précédente :

$$\langle \alpha \rangle_{hkl} = \alpha_{hkl}^{\frac{1}{k}} = \left[e^{-\frac{d_{hkl}}{\lambda_i}} \right]^{\frac{1}{k}} \quad (\text{III.74})$$

on peut tracer les variations de $< \alpha >_{hkl}^2$ suivant le matériau et l'énergie primaire (200 eV et 1000 eV) afin de les comparer avec ceux des simulations. C'est ce qui est montré sur la figure III.31.

On remarque un très bon accord entre les résultats. De cette manière, on valide bien la formule de l'EPES (III.73) basée sur une série géométrique des $< \alpha >^2$.

Ce qui confirme aussi que le facteur $< \alpha >$ est valable pour toute orientation cristallographique et pour différents éléments.

L'ensemble des résultats que nous venons de présenter sera mis en application directe dans la partie suivante.

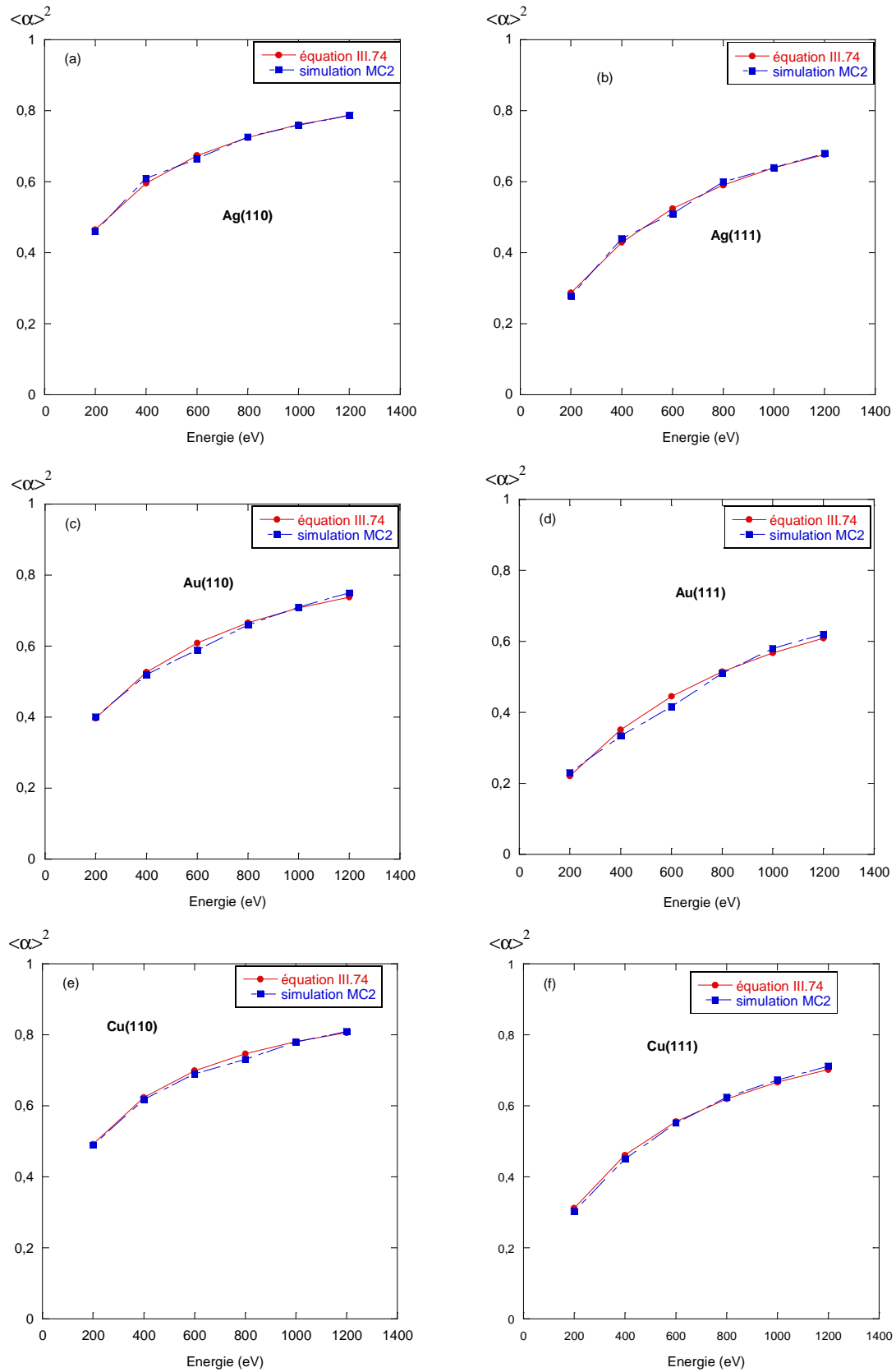


Figure III.31 : valeurs $\langle \alpha \rangle^2$ calculées à l'aide de l'équation (III.74) et par la simulation MC2 en fonction de l'énergie primaire (Ag, Au et Cu)((110),(111))

III.4.1.2 Probabilité moyenne de sortie des électrons $\langle {}^0P_{\beta_{out}}(E) \rangle$ pour un RFA

En résumé, on peut dire qu'en tenant compte des pertes d'énergie de surface et de la structure cristalline du substrat, les résultats de la simulation MC2 ont été corrélés à l'expression analytique.

Mais la formulation développée pour l'EPES (III.65) nécessite la connaissance de la probabilité de passage entrante (${}^0P_{0^\circ}(E)$) et sortante (${}^0P_{\beta_{out}}(E)$) pour les électrons.

Notre intention maintenant est d'essayer de proposer une formule simple, utile à l'interprétation des mesures EPES lorsqu'on ne possède pas le programme MC2.

Le coefficient de réflexion élastique vrai est donné par :

$$\eta_e^{RFA}(E) = \frac{\eta_e^{1RFA\ sans}(E)}{1 - \langle \alpha \rangle^2} \langle {}^0P_{0^\circ}(E) \rangle \langle {}^0P_{\beta_{out}}(E) \rangle \quad (III.75)$$

Rappelons que $\eta_e^{1RFA\ sans}(E)$ est le pourcentage d'électrons réfléchis élastiquement par une monocouche dans l'ouverture d'appareillage RFA sans tenir compte des pertes d'énergies de surface. Cette quantité est définie par l'équation (III.70).

λ_i est le parcours moyen inélastique, d est la distance entre deux plans atomiques.

Il suffit de connaître $\langle {}^0P_{\beta_{out}}(E) \rangle$ pour calculer le coefficient de réflexion élastique. Il y a deux méthodes pour estimer la valeur moyenne de cette probabilité.

❖ la première méthode avec un polynôme d'ordre trois :

Les figures III.32 (a-d) représentent les résultats de cette méthode. Tous ces résultats sont obtenus par la simulation MC2 dans le cas de l'appareil RFA. Les deux figures III.32(a) et III.32(b) représentent les probabilités pour qu'un électron traverse la surface sans aucune excitation de surface ${}^0P_{0^\circ}(E)$ à l'entrée et ${}^0P_{\beta_{out}}(E)$ à la sortie pour quatre échantillons (Au(100), Ag(110), Cu(100) et Si(100)) et pour des énergies primaires de 200 eV à 1200 eV. La figure III.32 (c) présente la moyenne de chaque probabilité $\langle {}^0P_{0^\circ}(E) \rangle$ et $\langle {}^0P_{\beta_{out}}(E) \rangle$. La figure III.32 (d) donne la moyenne du produit de ces deux probabilités noté :

$$\langle {}^0P_{0^\circ}(E) \rangle \langle {}^0P_{\beta_{out}}(E) \rangle$$

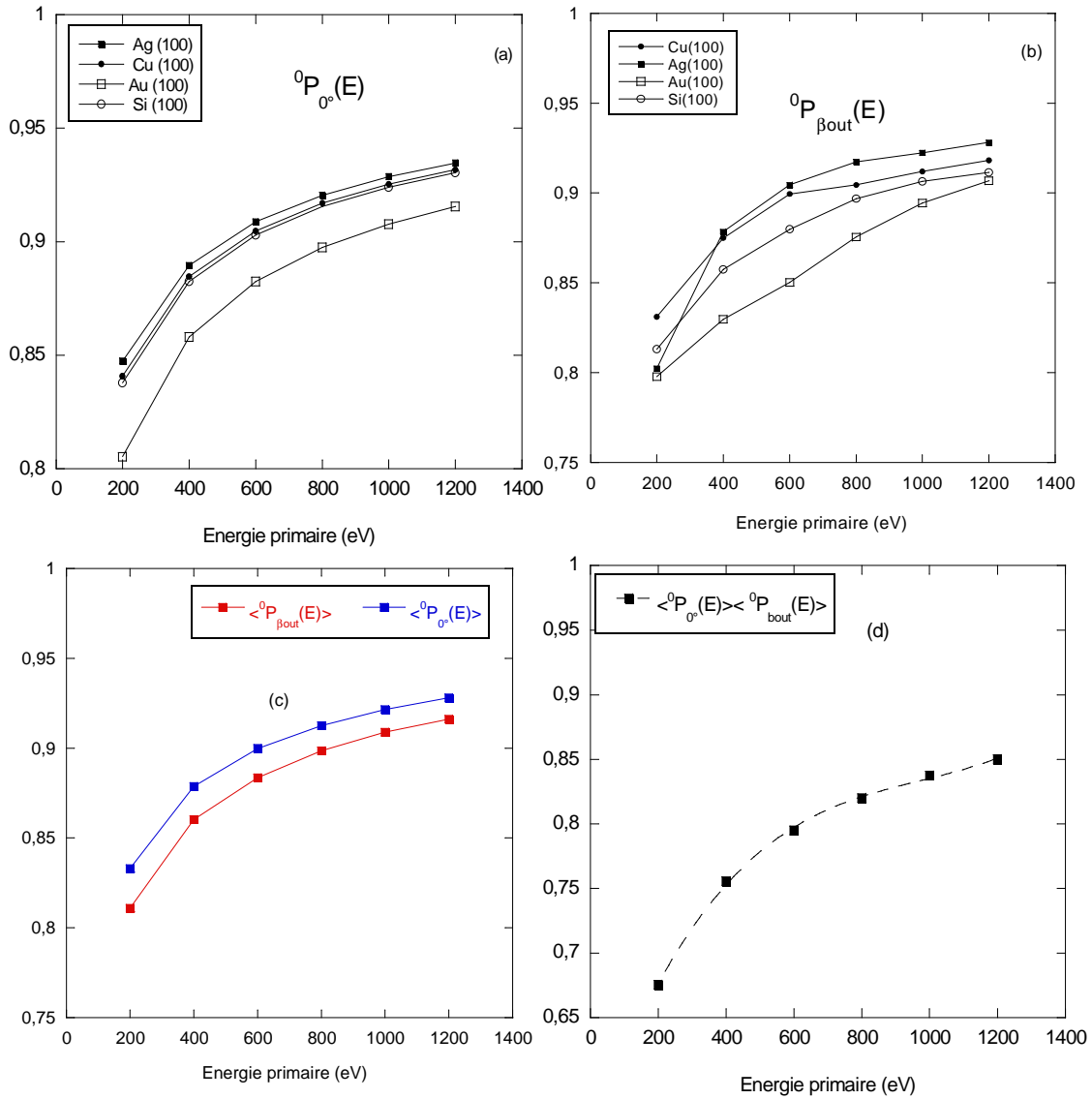


Figure III.32 : obtention des probabilités ${}^0P_{0^e}(E)$ à l'entrée(a) et ${}^0P_{\beta out}(E)$ à la sortie(b) et moyenne du produit de ces deux probabilités $\langle {}^0P_{0^e}(E) \rangle \langle {}^0P_{\beta out}(E) \rangle$ pour les substrats cristallins Au(100), Ag(100), Cu(100), Si(100)

Ces courbes sont obtenues par exécution de trois simulations MC2 définies par trois équations équivalentes :

- en tenant compte de l'excitation de surface à l'entrée de l'échantillon :

$$\eta_e^{RFA}(E) = {}^0P_{0^e}(E) \frac{\eta_e^{1RFA}(E)}{1 - \langle \alpha \rangle^2} \quad (\text{III.76})$$

- en tenant compte de l'excitation de surface à la sortie de l'échantillon :

$$\eta_e^{RFA}(E) = \frac{\eta_{e\ sans}^{1RFA}(E)}{1 - \langle \alpha \rangle^2} \left\langle {}^0P_{\beta_{out}}(E) \right\rangle \quad (III.77)$$

- sans plasmons de surface :

$$\eta_{e\ RFA}^{Bulk}(E) = \frac{\eta_{e\ sans}^{1RFA}(E)}{1 - \langle \alpha \rangle^2} \quad (III.78)$$

Cette dernière équation présente l'élément central pour les deux équations (III.76) et (III.77) permettant de calculer les probabilités ${}^0P_{\beta_{out}}(E)$ et $\langle {}^0P_{\beta_{in}}(E) \rangle$. Cet élément est aussi calculé par notre simulation MC2 et les résultats sont présentés sur la figure III.31(c).

En fittant ces moyennes par un polynôme d'ordre 3 on obtient :

$$\left\langle {}^0P_{\beta_{out}}(E) \right\rangle = a + b.E + c.E^2 + d.E^3 \quad (III.79)$$

avec $a = 0.55683$, $b = 72.499 \times 10^{-4}$, $c = -6.801 \times 10^{-7}$ et $d = 2.336 \times 10^{-10}$

E représente l'énergie des électrons primaires.

l'équation (II.73) devient alors:

$$\eta_e^{RFA}(E) = \frac{\eta_{e\ sans}^{1RFA}(E)}{1 - \left(\alpha^{\frac{1}{0.7}} \right)^2} (a + b.E + c.E^2 + d.E^3) \quad (III.80)$$

Les valeurs de $\eta_{e\ sans}^{1RFA}$ nécessaires sont tirées de la simulation informatique et sont présentées plus loin figure III.36.

Cette équation est en elle-même une finalité. On vérifie maintenant qu'elle permet bien de calculer le coefficient de réflexion élastique pour nos quatre substrats Au, Ag, Cu et Si. Les figures III.33 représentent les variations η_e en fonction de l'énergie primaire des électrons. Une comparaison est faite entre les valeurs obtenues par notre simulation MC2 et celles obtenues par l'équation (III.80). Comme nous pouvons le voir, les résultats sont pratiquement identiques les écarts relatifs entre les deux courbes sont de 5% pour l'or, 3% pour l'argent, 3% pour le cuivre et 1% pour le silicium.

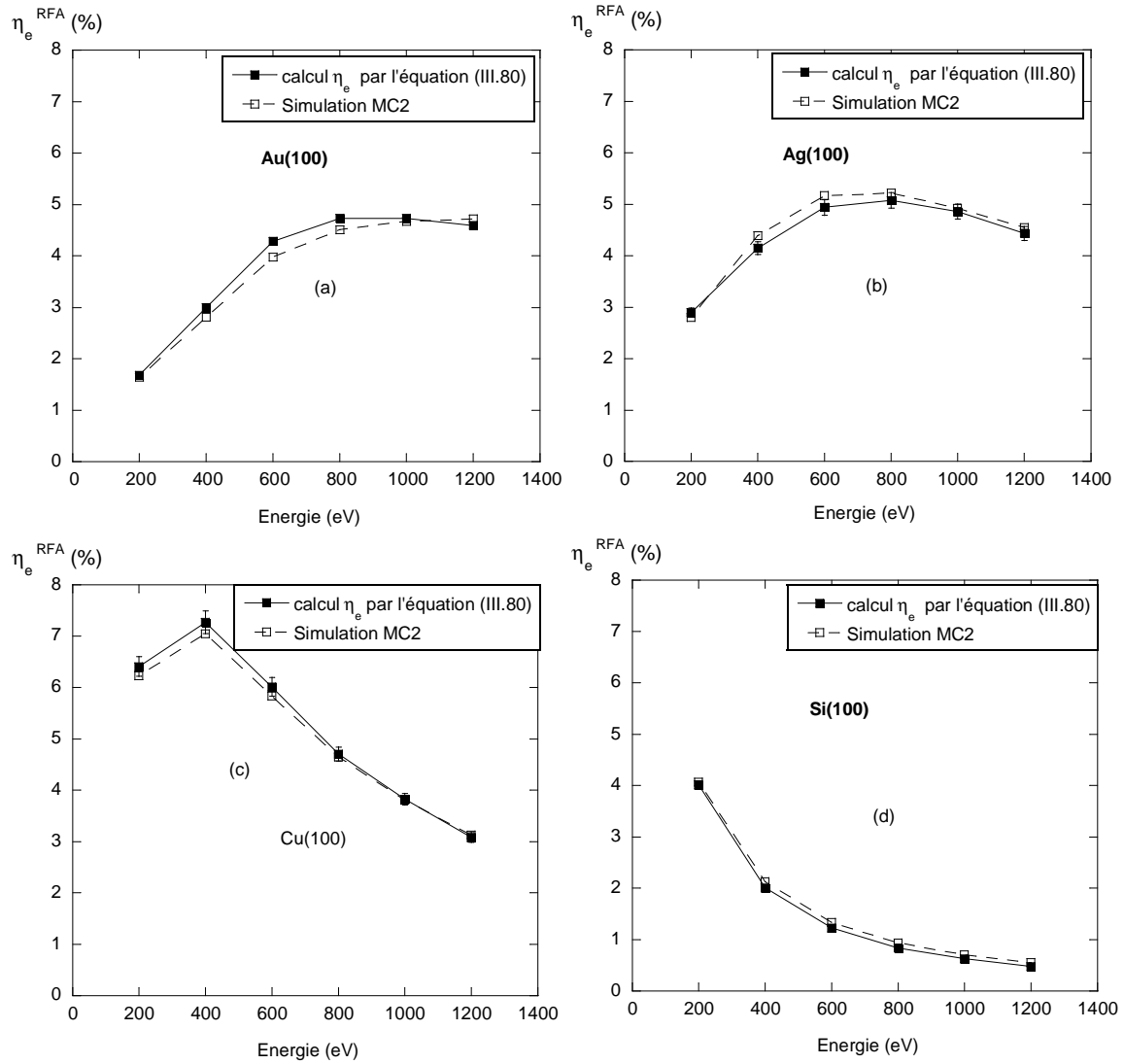


Figure III.33 : comparaison de η_e^{RFA} calculé par l'équation (III.80) avec la simulation MC2 pour les substrats cristallins Au(100) (a), Ag(100) (b), Cu(100) (c), Si(100) (d) ($200 \text{ eV} < E < 1200 \text{ eV}$)

❖ deuxième méthode avec une loi exponentielle :

Si on reprend les résultats au niveau de la figure III.32(c). Alors on peut aussi retrouver une courbe exponentielle passant au plus près de $\langle {}^0P_{0^\circ}(E) {}^0P_{\beta_{out}}(E) \rangle$ comme indiqué sur la figure III.34

La figure III.34 représente la moyenne totale de la probabilité pour qu'un électron traverse la surface sans aucune excitation de surface.

En fittant cette moyenne par une fonction exponentielle, nous obtenons l'équation suivante:

$$\left\langle {}^0P_{0^\circ}(E) \right\rangle \left\langle {}^0P_{\beta_{out}}(E) \right\rangle = e^{-\frac{\langle a \rangle}{\sqrt{E}} \left(1 + \frac{1}{\cos \langle \beta_{out} \rangle} \right)} \quad (\text{III.81})$$

On trouve : $\langle \beta_{out} \rangle = 34^\circ$ et $\langle a \rangle = 2.58$.

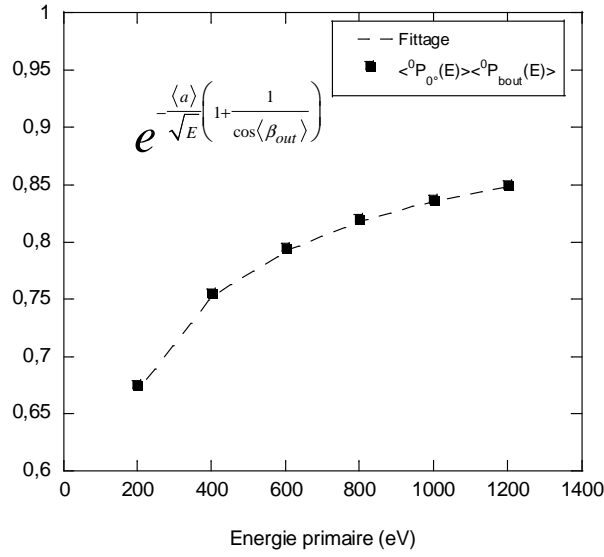


Figure III.34: fittage de la probabilité $\langle^0P_{0^\circ}(E)\rangle <^0P_{\beta_{out}}(E)\rangle$ en fonction des énergies primaires pour les différents substrats cristallins Au(100), Ag(100), Cu(100), Si(100)

et au final on obtient une autre expression analytique pour le rendement η_e^{RFA} tout a fait équivalente à III.80 :

$$\eta_e^{RFA}(E) = \frac{\eta_e^{1RFA}(E)}{1 - \left(\frac{1}{\alpha^{0.7}}\right)^2} e^{-\frac{2.58}{\sqrt{E}} \left(1 + \frac{1}{\cos(34^\circ)}\right)} \quad (III.82)$$

Sur la figure III.35 (a-d) nous avons reporté les coefficients de réflexion élastique obtenus par l'équation (III.82) en comparaison avec les η_e obtenus pas la simulation MC2. Le but est de vérifier l'exactitude du calcul du coefficient de réflexion élastique pour nos quatre substrats.

De façon claire, les courbes obtenues par l'équation (III.82) traduisent parfaitement les résultats de la simulation MC2. Avec un écart relatif entre les deux courbes estimé à 8% pour l'or, 4.5% pour l'argent, 2% pour le cuivre et 1.1% pour le silicium.

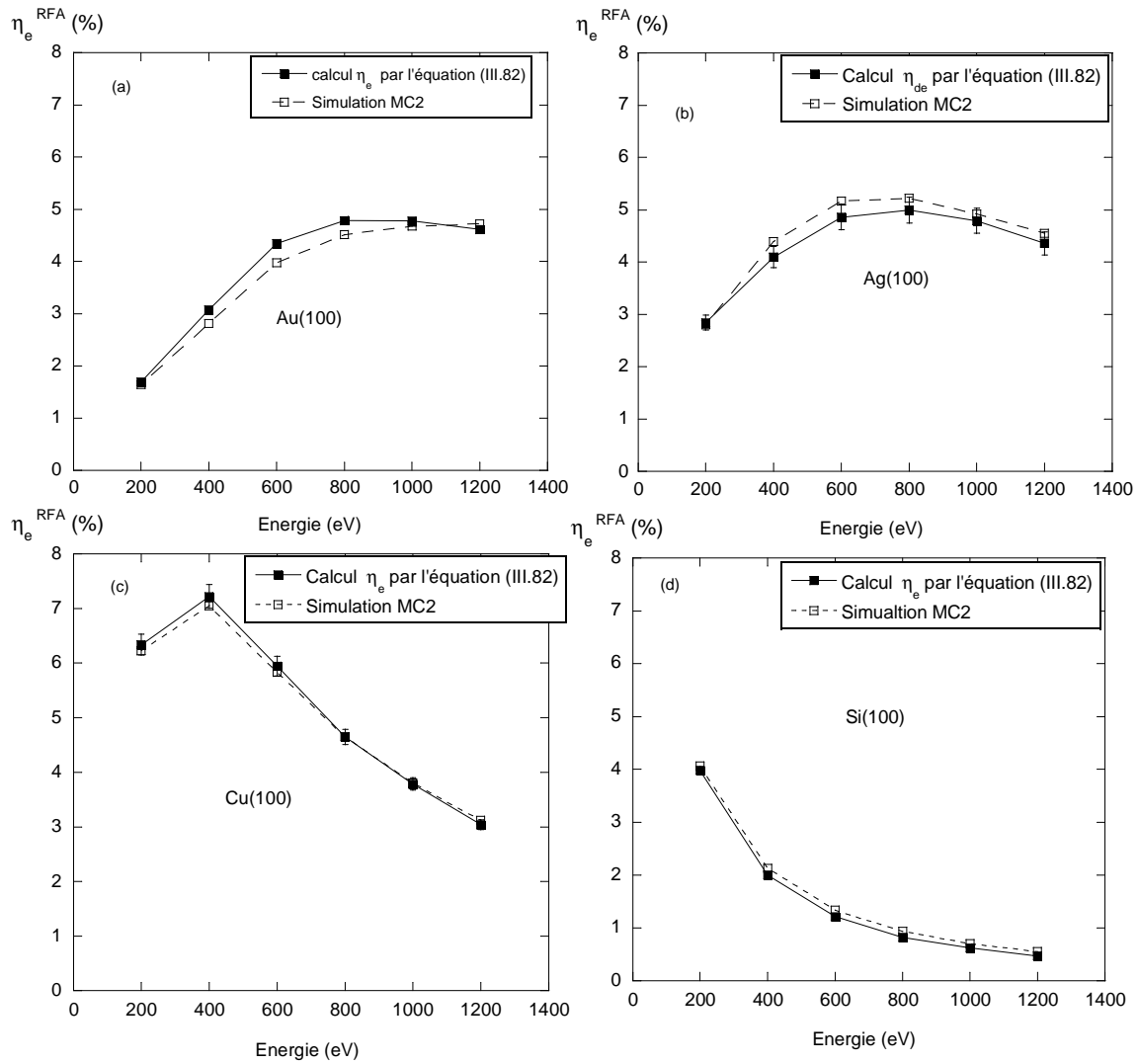


Figure III.35 : comparaison des η_e^{RFA} calculé par l'équation (III.82) et avec la simulation MC2 pour différents substrats cristallins

-Tests de validité des modèles sur des résultats de la simulation MC2 :

Nous allons ici faire deux tests. Le premier en rapport direct avec des substrats non encore étudiés (aluminium et vanadium), le deuxième pour confirmer l'influence de la densité des plans atomiques sur les valeurs de η_e (équation III.37).

1^{er} test :

Finalement, nous sommes arrivés à deux équations simples pour calculer le coefficient de réflexion élastique pour un analyseur RFA qui sont conformes au modèle EPES couche par couche.

Ces deux équations sont :

$$\eta_e^{RFA}(E) = \frac{\eta_e^{1RFA\ sans}(E)}{1 - \left(\alpha^{\frac{1}{0.7}} \right)^2} e^{-\frac{2.58}{\sqrt{E}} \left(1 + \frac{1}{\cos(34^\circ)} \right)} \quad (\text{III.83})$$

et

$$\eta_e^{RFA}(E) = \frac{\eta_e^{1RFA\ sans}(E)}{1 - \left(\alpha^{\frac{1}{0.7}} \right)^2} (a + b.E + c.E^2 + d.E^3) \quad (\text{III.84})$$

avec $a = 0.55683$, $b = 72.499 \times 10^{-4}$, $c = -6.801 \times 10^{-7}$ et $d = 2.336 \times 10^{-10}$

$$\text{et } \alpha = \left(e^{-\frac{d_{hkl}}{\lambda_i}} \right)$$

La formule III.67 qui donne η_e^{RFA} fait intervenir au numérateur η_e^{1RFA} qui est la contribution d'une monocouche au signal EPES en tenant compte des interactions de surface à l'entrée et la sortie du faisceau d'électrons. Le η_e^{1RFA} s'écrit alors :

$$\eta_e^{1RFA}(E) = \eta_e^{1RFA\ sans}(E) \left\langle {}^0P_{0^\circ}(E) \right\rangle \left\langle {}^0P_{\beta_{out}}(E) \right\rangle \quad (\text{III.85})$$

Le pourcentage global comme indiqué par l'expression III.67 s'écrit :

$$\eta_e^{1RFA}(E) + \langle \alpha \rangle^2 \eta_e^{1RFA}(E) + \langle \alpha \rangle^4 \eta_e^{1RFA}(E) + \dots = \frac{\eta_e^{1RFA}(E)}{1 - \langle \alpha \rangle^2} \quad (\text{III.86})$$

Nous donnons sur la figure III.36 sous forme de courbes les résultats du η_e^{1RFA} obtenus par la simulation. Ces courbes sont obtenues pour quatre substrats : l'or, l'argent, le cuivre et le silicium et pour trois indices monocristallins (100), (110) et (111).

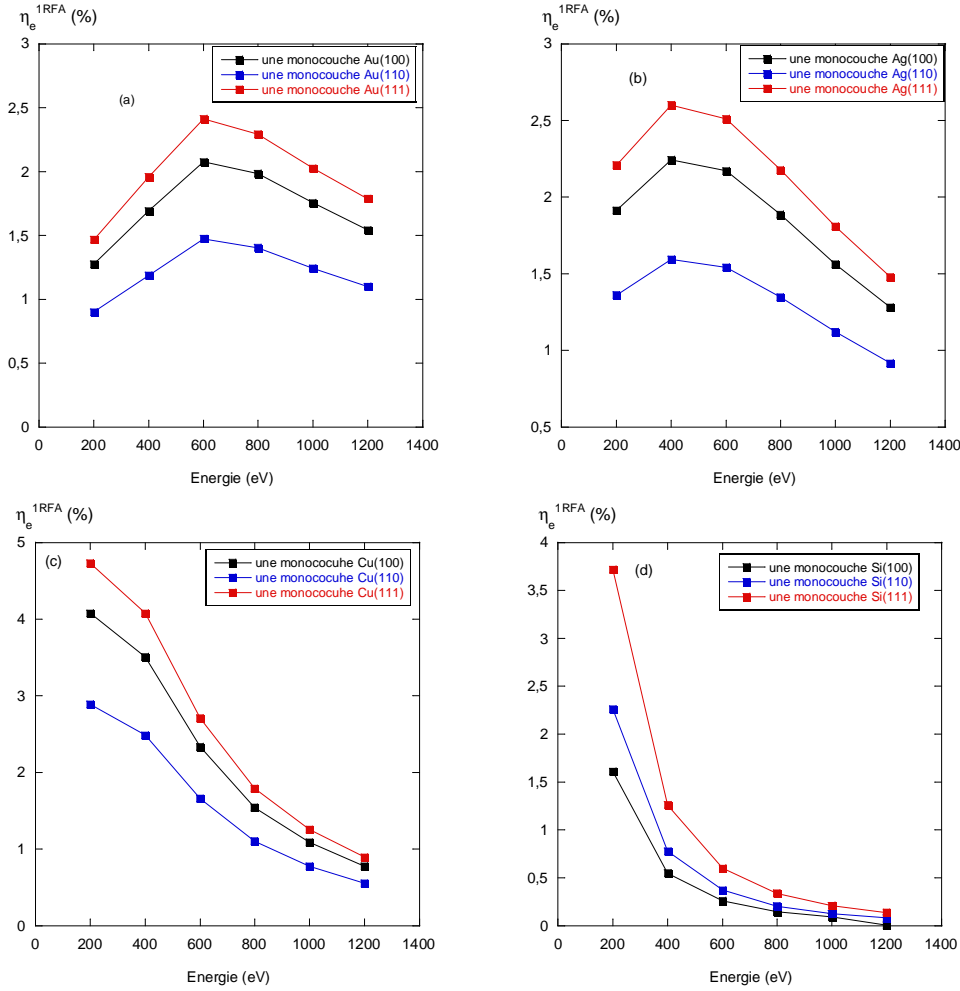


Figure III.36: la dépendance énergétique de la valeur de η_e^{1RFA} pour différents substrats cristallins Au (a), Ag (b), Cu (c), Si (d)

Ensuite, les valeurs du η_e^{RFA} obtenus par la simulation MC2 sont comparés aux résultats obtenus par les formulations (III.83) et (III.84) pour deux substrats : vanadium et aluminium. Le choix de ces deux matériaux (Al et V) repose sur deux critères :

- pour l'échantillon d'aluminium : c'est un cristal cubique faces centrés mais la valeur du paramètre " a_{CH} " de Chen pour calculer la probabilité de perte de surface est grand par rapport à ceux des quatre substrats utilisés précédemment. On a : $a_{CH(Al)} = 4.12$ [8] ;
- pour l'échantillon de vanadium : c'est un cristal cubique centré, mais la valeur de a_{CH} n'est pas connue. Le but est de prouver que malgré la méconnaissance de la valeur numérique de pertes de surface, on peut l'estimer à l'aide de l'équation trouvée précédemment (III.83). On vérifie ainsi que nos équations sont valables pour différents structures cristallographiques.

La figure III.37 présente les résultats de cette comparaison. L'équation (III.83) est utilisée pour calculer le η_e^{RFA} pour le vanadium (V(100) (a), V(110) (b), V(100) (c)) et l'équation (III.84) est utilisée pour calculer le η_e^{RFA} pour l'aluminium (Al(100) (d) Al(110) (e), Al(111) (f)). Nous constatons que les résultats obtenus sont en très bon accord, avec un écart relatif entre les deux courbes estimé à 3% pour le vanadium et 6% pour l'aluminium.

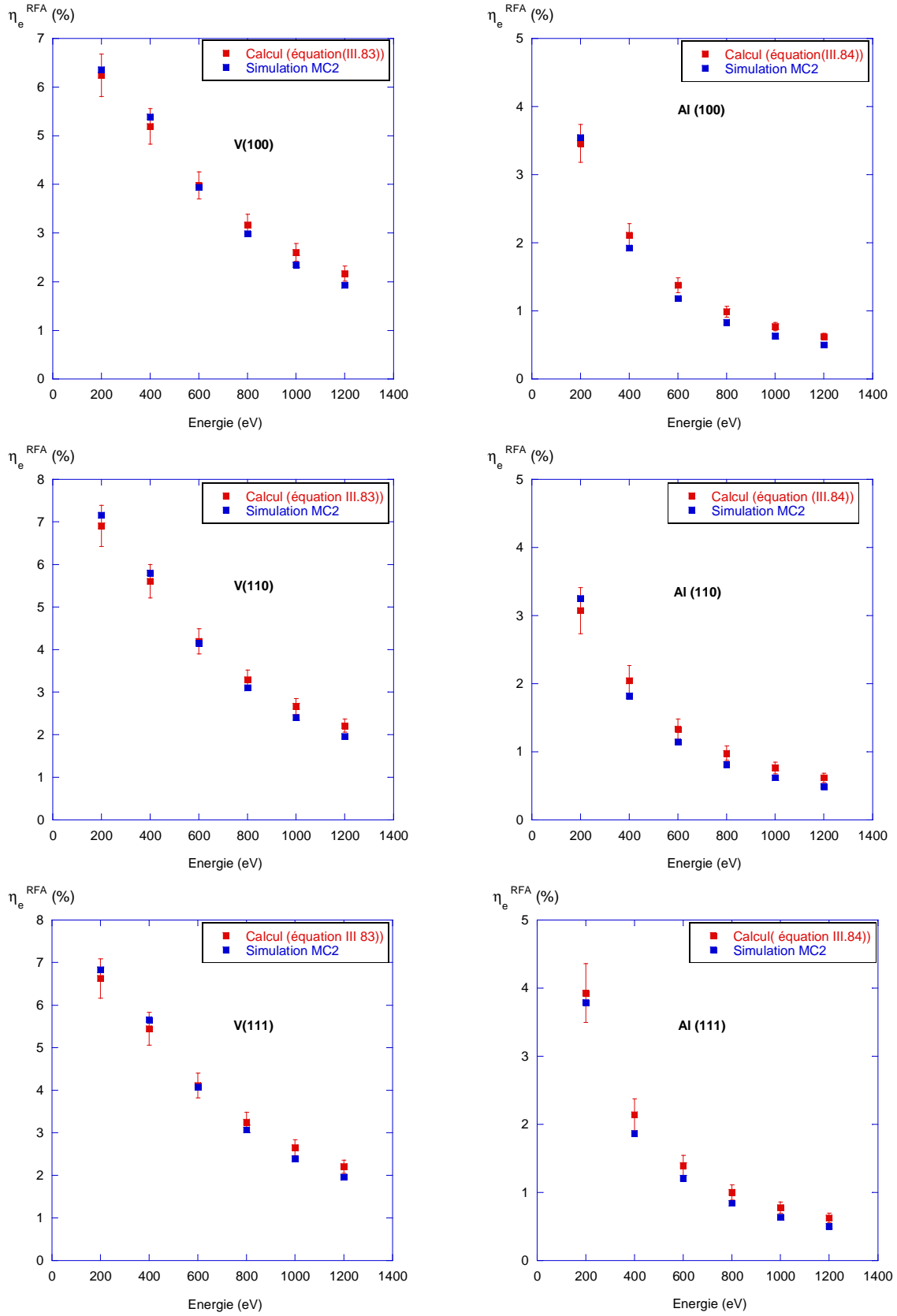


Figure III.37 : comparaison de η_e^{RFA} calculé par les équations (III.83) et (III.84) pour le vanadium (à gauche) et l'aluminium (à droite) avec la simulation MC2

2^{ème} test :

Rappelons l'expression III.37 liée au calcul de coefficient de réflexion élastique et aux orientations cristallographiques des substrats:

$$\eta_e^{RFA}(E) = \frac{1}{1 - \langle \alpha^{\frac{\rho}{\rho_0}} \rangle^2} \frac{\rho}{\rho_0} \eta_e^{1RFA}(E) \quad (\text{III.87})$$

Permet-elle de retrouver avec un simple calcul numérique les résultats de notre simulation ?

α est lié à la compacité d'un substrat par la relation suivante dans l'acceptance de l'analyseur RFA :

$$\langle \alpha \rangle_{hkl} = e^{-\left(\frac{d_{hkl}}{\lambda_i \times k} \right)} = e^{-\left(\frac{d_0}{\lambda_i} \frac{d_{hkl}}{d_0} \frac{1}{k} \right)} \quad (\text{III.88})$$

Posons $\langle \alpha_0 \rangle = e^{-\left(\frac{d_0}{\lambda_i} \frac{1}{k} \right)}$ avec d_0 la distance interatomique entre deux plans atomiques les plus compacts, comme les plans (111) dans un cubique à faces centrées.

Cela revient à considérer que :

$$\langle \alpha \rangle_{hkl} = \left\langle \alpha_0 \frac{d_{hkl}}{d_0} \right\rangle \quad (\text{III.89})$$

L'utilisation de la formule (III.88) donne alors l'équation suivante :

$$\eta_e^{RFA}(E) = \frac{1}{1 - \left\langle \alpha_0 \frac{d_{hkl}}{d_0} \right\rangle^2} \frac{d_{hkl}}{d_0} \eta_{e0}^{1RFA}(E) \quad (\text{III.90})$$

Avec $\eta_{e0}^{1RFA}(E)$ correspondant au pourcentage d'électrons réfléchis élastiquement par une monocouche atomique compacte et avec pertes de surface pour le plan compact (d'où l'indice 0).

Le terme $\frac{d_{hkl}}{d_0} \eta_{e0}^{1RFA}(E)$ correspond tout simplement au pourcentage d'électrons réfléchis élastiquement avec pertes de surface par une monocouche atomique du substrat étudié.

Les comparaisons entre les résultats obtenus par la simulation et cette équation permettent de valider l'équation III.37. C'est ce qui est montré sur la figure III.38 pour deux matériaux (Ag et Cu). Nous constatons une parfaite cohérence entre les deux types de courbes.

Si on généralise on peut dire que les courbes obtenues pour l'équation (III.90) traduisent parfaitement les résultats de la simulation MC2. Au travers de ces exemples, nous avons montré qu'il était possible d'avoir une parfaite cohérence entre les modèles proposés

pour calculer le coefficient de réflexion élastique dans l'angle solide de l'analyseur RFA et avec différentes orientations cristallographiques.

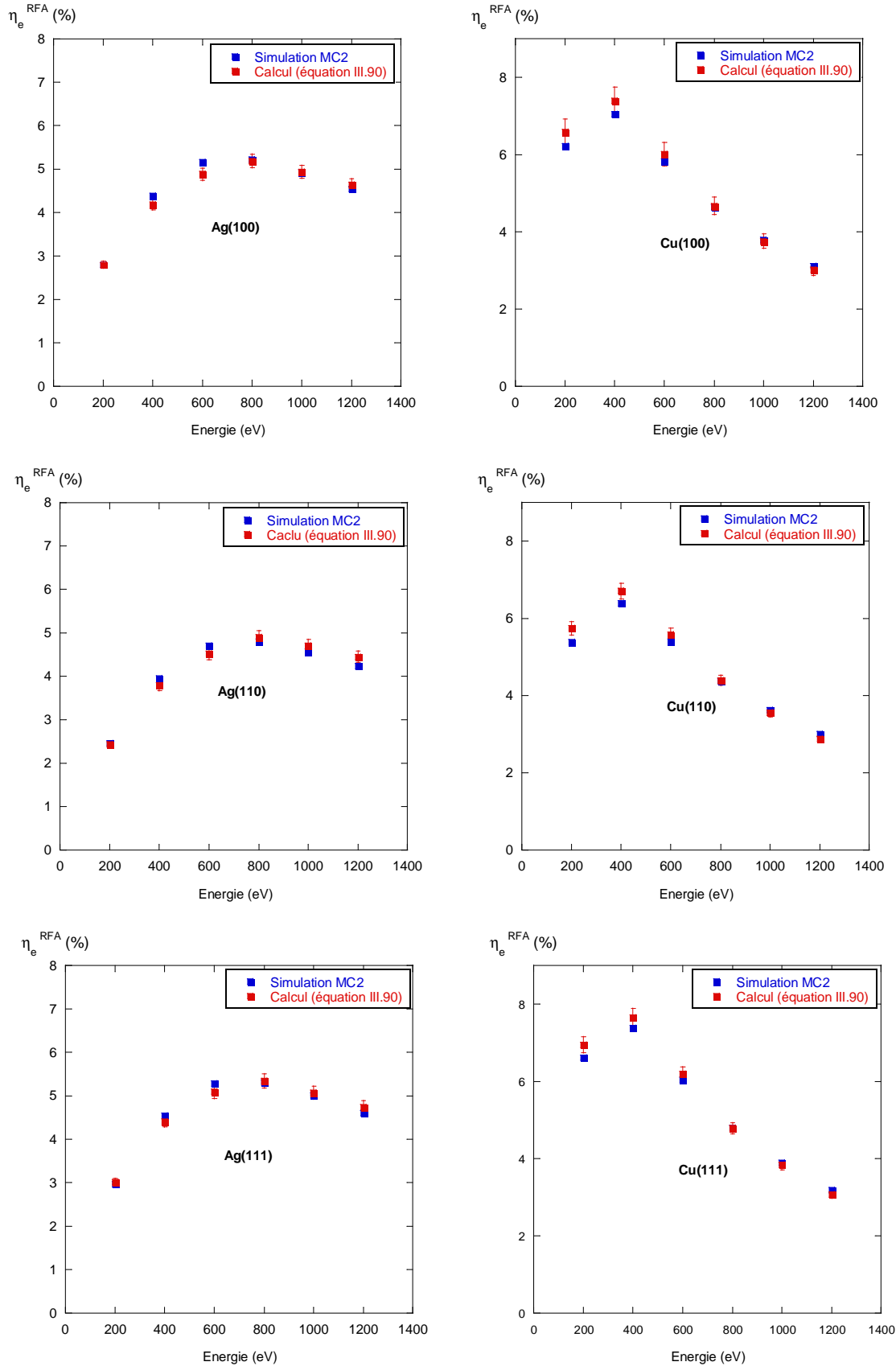


Figure III.38 : η_e^{RFA} calculé par l'équation (III.90) et par la simulation MC2 pour deux substrats cristallins (Ag(100)(a), Ag(110) (b), Ag(111) (c), Cu(100)(d), Cu(110) (e), Cu(111) (f))

III.4.2 Etude de surfaces planes et nanoporeuses de silicium Si(111)

III.4.2.1 Détermination expérimentale du libre parcours moyen inélastique noté λ_{ico}

Le libre parcours moyen inélastique des électrons λ_i est un paramètre fondamental utile pour toutes les études quantitatives par spectroscopies électroniques et pour l'analyse des surfaces. Pour cela, trouver les bonnes valeurs du libre parcours moyens inélastique permet une meilleure interprétation des résultats obtenus.

Dans un premier temps, nous avons introduit les valeurs des λ_i de TPP-2M dans notre simulation MC2. La figure III.39 représente l'évolution du coefficient de réflexion élastique obtenu par la simulation MC2 et les valeurs obtenues expérimentalement pour une surface de Si(111). Nous observons un écart entre ces deux courbes à basse énergie 200 eV et à partir de 600 eV, Cette écart est expliqué par l'introduction des plasmons de surface dans la simulation MC2.

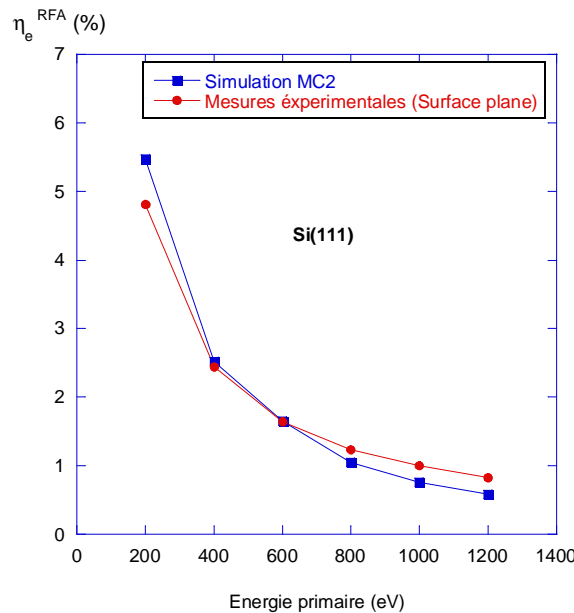


Figure III.39 : η_e^{RFA} pour MM-EPES sur un substrat du Si(111) plan comparé aux résultats de la simulation MC2

En effet, nous avons observé qu'en prenant en compte le phénomène d'interaction de surface, le coefficient de réflexion élastique diminue à une énergie donnée. Afin de tenir compte de cette diminution, nous avons fait varier le libre parcours moyen inélastique noté λ_{ico} dans la simulation MC2 et d'ajuster les valeurs du η_e expérimentales et théoriques.

La figure III.40 représente les valeurs des λ_{ico} sur une surface Si(111) pour des énergies allant de 200 eV à 600 eV. Cette première expérience a été réalisée durant que la surface était propre et sans réoxydation, le temps d'expérience à été de quatre heures environ.

Sur la même figure, ces valeurs sont comparées avec celles obtenues par la formule de TPP-2M [45] ainsi que celles obtenues par Tanuma et al [46] et Gergely et al [47].

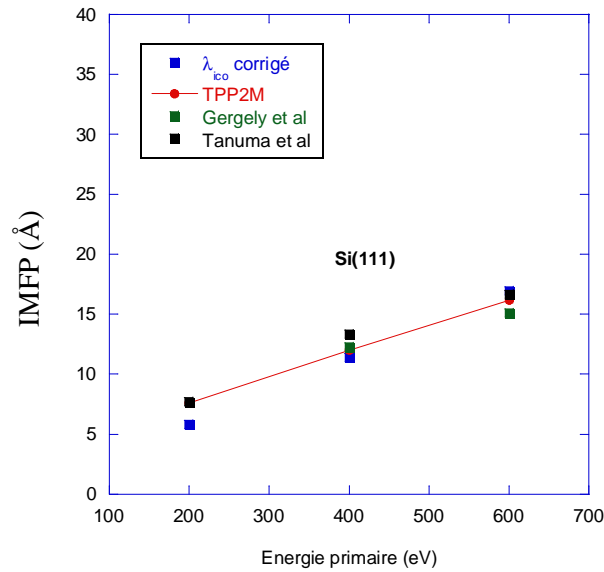


Figure III.40: variation des λ_{ico} et comparaison avec les résultats publiés par TPP-2M [46], Gergely et al [48] et Tanuma et al [47]

Tanuma et al [46] ont utilisé la probabilité d'excitation de surface selon Werner, Gergely et al [47] ont utilisé la probabilité de Chen avec le paramètre d'excitation de surface modifié égal à $a_{CHm}=3.2$, tandis que dans notre simulation nous avons utilisé la probabilité de pertes selon Chen avec $a_{CH}=2.5$.

III.4.2.2 Programme de simulation MC2 adapté à une surface nanoporeuse MC2-NP

a- Description de la morphologie de la surface et effet d'ombrage :

On a vu au chapitre 1 que la réalisation et le contrôle des surfaces nanoporeuses est une technique très complexe sous ultra-vide. Ces surfaces nanostructurées ont été analysées par spectroscopie du pic élastique EPES et modélisées à l'aide de la simulation MC2-NP.

La description précise de la morphologie des nanopores nécessite de définir la géométrie de la surface.

Notre simulation MC2-NP a été adaptée à une surface possédant des nanopores périodiques, tel qu'ils sont représentés sur la figure III.41. L'étude est faite à une dimension pour la simplification des calculs.

Quatre paramètres définissent cette surface :

h : la profondeur des pores ;

d : le diamètre des pores ;

θ_1 et θ_2 : les angles d'ombrages par rapport au point d'impact de l'électron dans le nanopore ;

TR(%) est le taux de recouvrement de la surface par les nanopores par rapport à la surface plane.

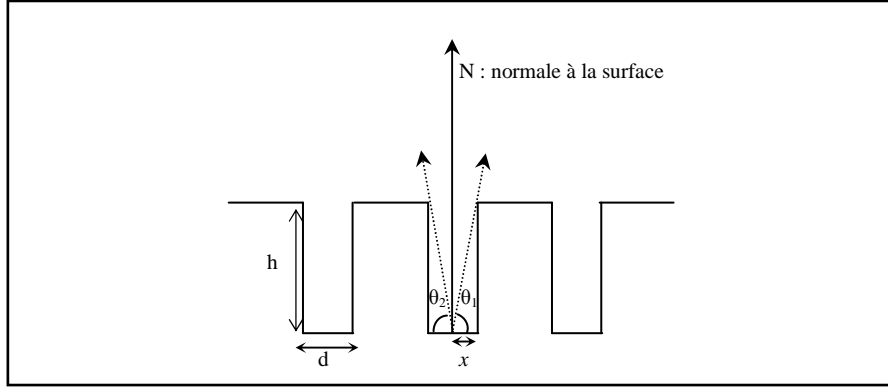


Figure III.41 : schématisation de la coupe transverse de la surface de silicium nanoporeuse

On introduit deux nouveaux paramètres aléatoires permettant:

- de déterminer où arrivent les électrons incidents (surface plane ou pores). Cette détermination aléatoire est liée au taux de recouvrement des trous (TR%) ;
- de connaître la position d'impact au fond du pore. Ceci permet ensuite de calculer l'effet d'ombrage.

L'électron sortant du nanopore avec un angle inférieur à θ_1 et θ_2 est alors perdu. La détection des électrons élastiques sera définie par un angle θ_{out} tel que :

$$90 - \theta_2 \leq \theta_{out} \leq 90 - \theta_1 \quad (III.91)$$

cet effet d'ombrage est relié aux calculs des angles :

$$\theta_1 = \arctan\left(\frac{h}{x}\right) \quad \text{et} \quad \theta_2 = \arctan\left(\frac{h}{(d-x)}\right) \quad (III.92)$$

Un tel raisonnement repose sur le fait que tous les électrons ressortent de la surface au même endroit qu'ils sont entrés. Cette hypothèse a été démontrée dans le paragraphe III.3.3.

Pour mieux visualiser l'effet d'ombrage des nanopores, la figure III.42 montre une représentation 3D de la densité des électrons rétrodiffusés élastiquement par une surface plane et une surface nanoporeuse Si(111) (TR = 20%, $h = 50$ nm et $d = 40$ nm) à une incidence normale et une énergie primaire de 200 eV.

Une symétrie cylindrique est observée sur les deux images III.42. Cependant, ces représentations permettent de voir que pour une surface nanoporeuse, nous obtenons une densité plus rétrécie des électrons rétrodiffusés élastiquement. Cela peut s'expliquer par l'effet d'ombrage.

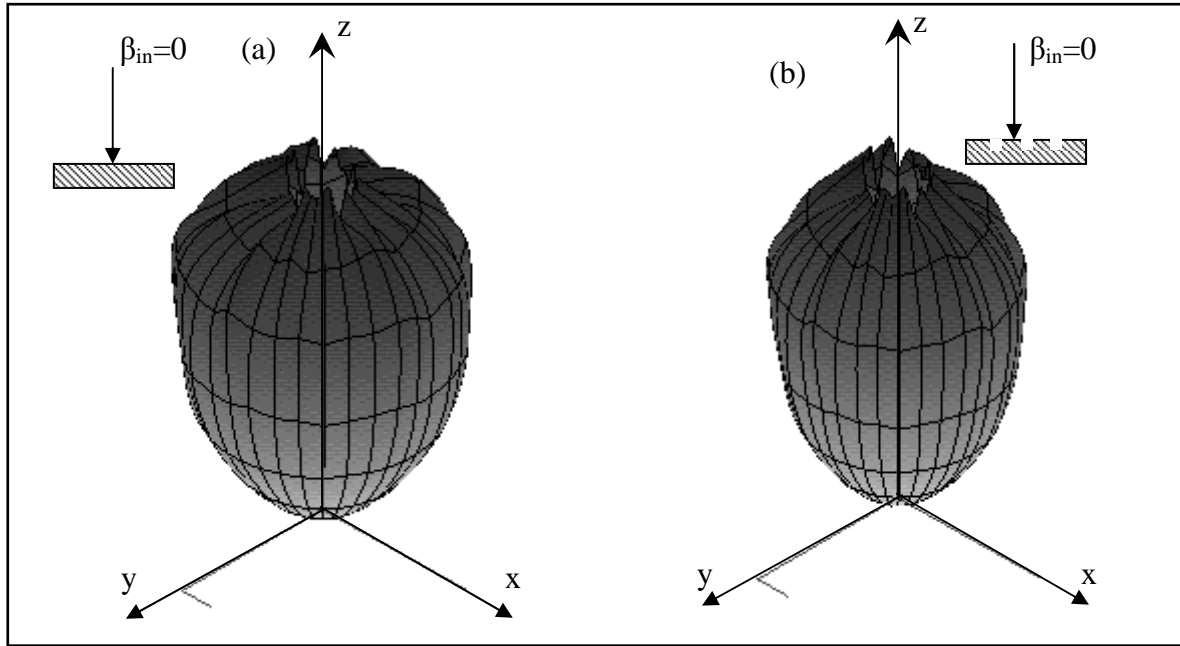


Figure III.42: images EPES obtenues à 200 eV sur une surface de silicium plane(a) et avec nanopores(b) à incidence normale

La figure III.43 est une représentation 3D de la densité des électrons réfléchis élastiquement arrêtés par les nanopores. Cette image 3D est obtenue en soustrayant les résultats de la simulation obtenus sur une surface lisse et ceux d'une même surface avec 20% de nanopores. L'effet d'ombrage est ainsi visualisé.

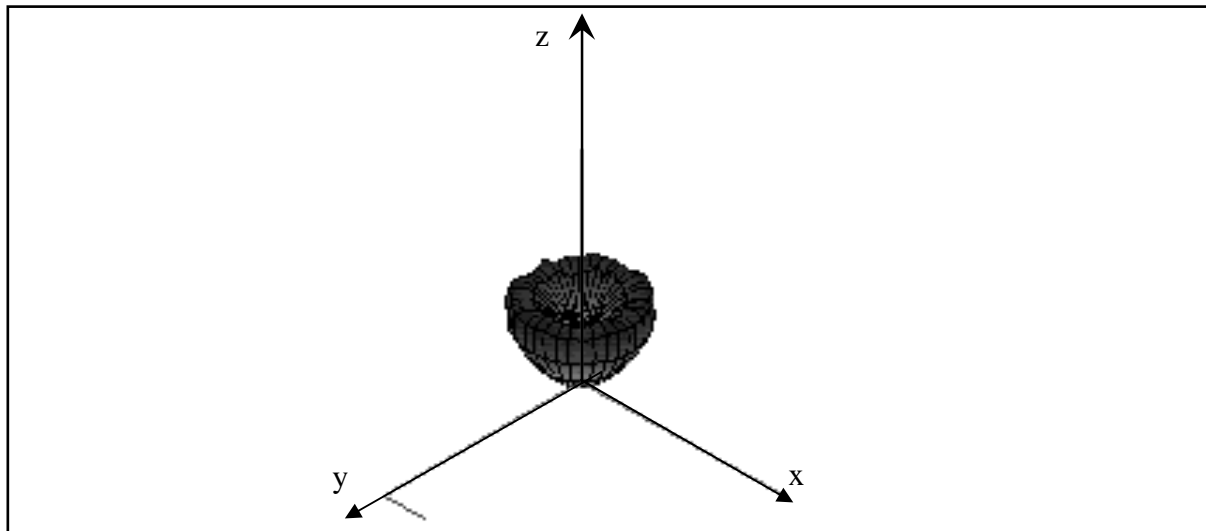


Figure III.43: densité des électrons réfléchis élastiques stoppés par les nanopores (Si(111) à 200 eV)

b- Influence de la profondeur des nanopores sur le calcul de coefficient de réflexion élastique

Dans cette partie, on étudie la variation du coefficient de réflexion élastique en fonction de la profondeur des nanopores. La figure III.44 permet de voir l'influence de la profondeur des pores sur le rendement élastique η_e^{RFA} donné par une surface de Si(111). On remarque une décroissance de la courbe du η_e^{RFA} avec l'augmentation de la profondeur h des trous. En effet, lorsque la profondeur des nanopores augmente l'effet d'ombrage augmente aussi et il y a moins d'électrons qui ressortent de ces cavités. L'écart entre les deux courbes est estimé à 20% pour des profondeurs supérieures à 100 nm. Ces deux courbes sont obtenues par simulation sur une surface nanoporeuse de diamètre de 50 nm et avec un taux de recouvrement en trous de l'ordre de TR=20%.

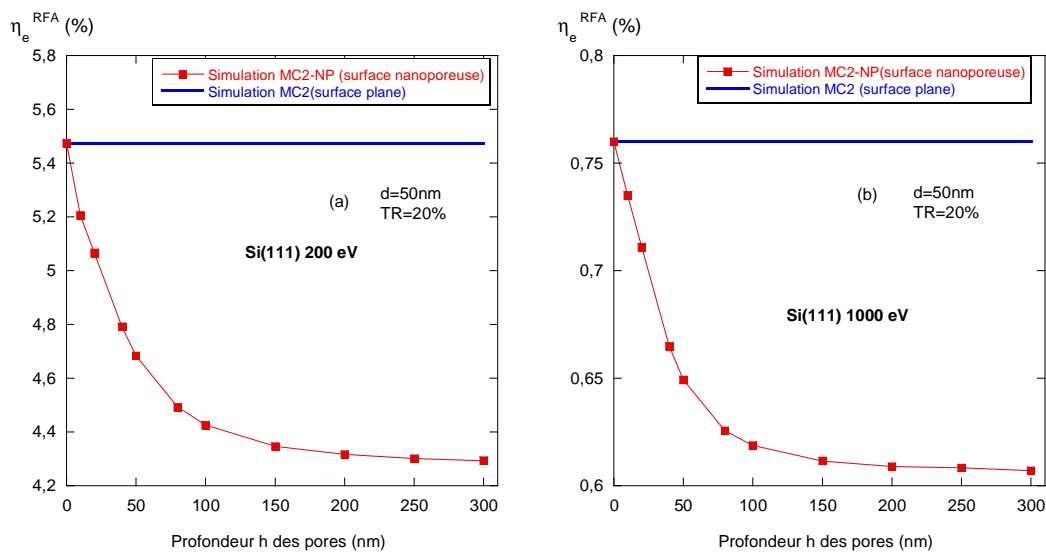


Figure III.44 : variations du coefficient de réflexion élastique en fonction de la profondeur des nanopores sur une surface de silicium à 200 eV (a) et à 1000 eV (b)

c- Influence du diamètre des nanopores sur le calcul de coefficient de réflexion élastique :

Dans cette partie nous avons gardé le taux de recouvrement fixe pour toutes les simulations. Nous avons par contre fait varier le nombre de pores par unité de surface (cf .fig III.45). On constate que malgré une quantité identique des cavités, le nombre des pores avec différents diamètres joue un rôle important sur les mesures EPES.

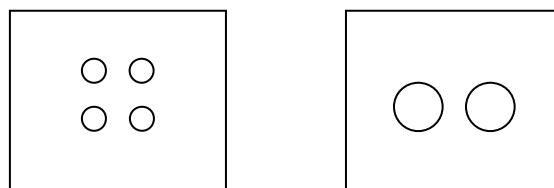


Figure III.45 : variation du nombre des nanopores en gardant le même taux de recouvrement par rapport à la surface unitaire

Sur la figure III.46, on a présenté la variation du pourcentage des électrons réfléchis élastiquement en fonction du diamètre du pore avec une hauteur des trous fixée à 50 nm ($E=200$ eV et 1000 eV). On voit que η_e^{RFA} augmente avec le diamètre des pores. Cette caractéristique met bien en évidence que quand le diamètre augmente l'électron a plus de chance de ressortir des trous. On peut lire sur cette figure aussi que dès que l'on a des trous de petits diamètres le coefficient élastique η_e^{RFA} chute rapidement.

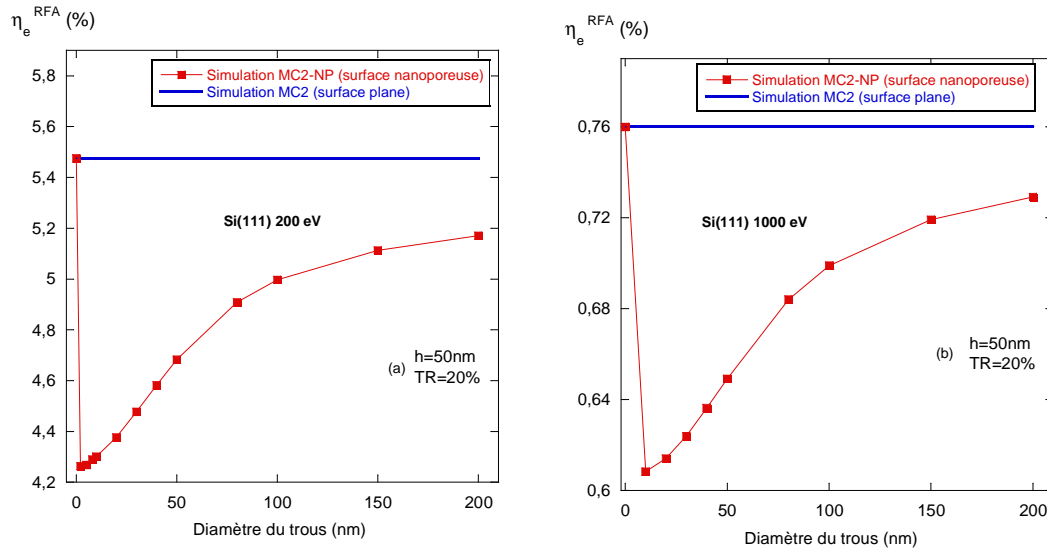


Figure III.46 : variations théoriques du coefficient de réflexion élastique en fonction du diamètre des pores sur une surface de silicium ($E_p= 200$ eV (a) et à 1000 eV (b)) ($TR=20\%$)

d- Influence du taux de recouvrement des nanopores par rapport à la surface plane :

Dans cette partie, nous avons étudié le troisième facteur qui permet d'influencer le coefficient de réflexion élastique. Ce paramètre est le facteur TR qui correspond à la surface d'occupation des pores par rapport à la surface plane. La figure III.47 présente l'évolution du coefficient de réflexion élastique en fonction du taux TR pour deux énergies E_p différentes (200 eV et 1000 eV). La surface de silicium possède des pores de diamètre 40 nm et d'une profondeur de 50 nm. Lorsque le taux de recouvrement TR augmente, le coefficient de réflexion élastique diminue pour n'importe qu'elle énergie.

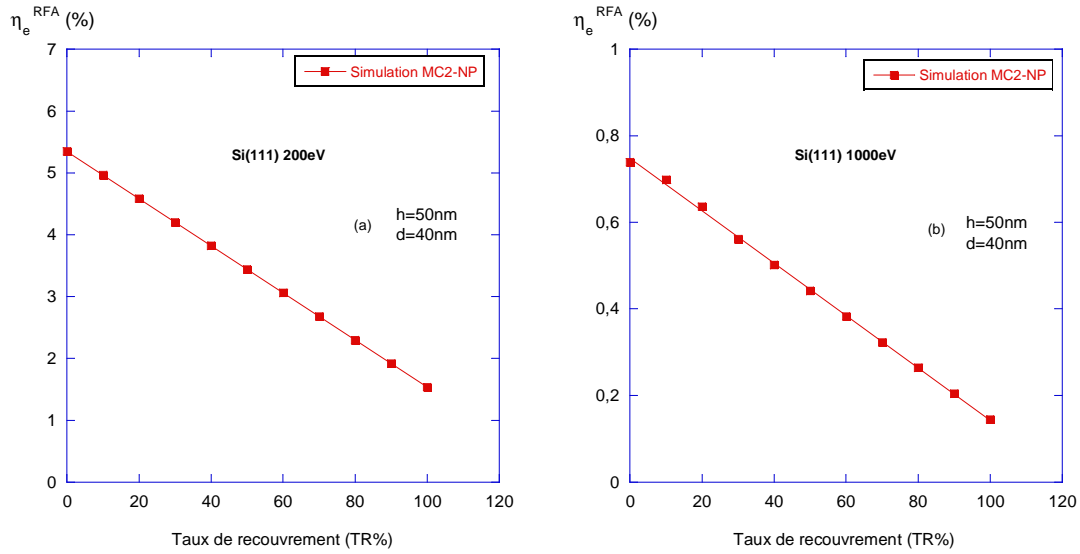


Figure III.47 : variations théoriques du coefficient de réflexion élastique en fonction du taux de recouvrement des nanopores sur une surface de silicium à 200 eV (a) et à 1000 eV (b)

Les résultats obtenus jusqu'à présent tendent à montrer que l'évolution du coefficient de réflexion élastique obtenu par MC2-NP dépend de trois paramètres essentiels : la hauteur des nanopores, le diamètre du nanopore et le taux de recouvrement des nanopores par rapport à la surface plane.

e- Comparaison des mesures EPES expérimentales entre les surfaces planes et nanoporeuses

Nous avons expliqué au chapitre 1 consacré aux techniques expérimentales comment nous obtenons des échantillons avec des nano-trous en zone superficielle. Ces surfaces ont été analysées par spectroscopie du pic élastique EPES.

Après avoir rendu la surface de silicium nanoporeuse nous avons mesuré les intensités du pic élastique à l'aide d'un RFA dans une plage d'énergie allant de 200 eV à 1200 eV. La figure III.48 présente les résultats expérimentaux du η_e^{RFA} obtenus sur deux types de surfaces de silicium plane et nanoporeuse. Une différence est observée entre les deux courbes expérimentales. Nous pouvons déjà en conclure que l'intensité élastique est influencée significativement par la nano-transformation de la surface du silicium. Cet écart est plus particulièrement visible à basse énergie.

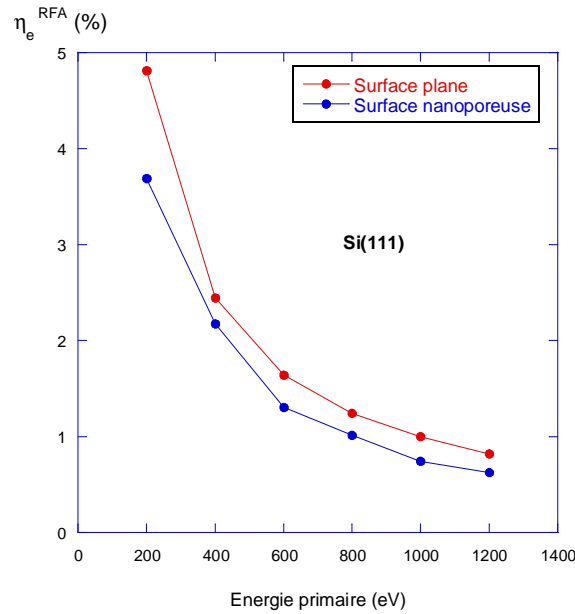


Figure III.48 : variations du coefficient de réflexion élastique η_e^{RFA} mesuré expérimentalement sur des surfaces de silicium plane et nanoporeuse

e- Comparaison de la simulation MC2-NP avec les résultats expérimentaux :

Les valeurs expérimentales obtenues sur un substrat du silicium (111) d'une surface nanoporeuses sont indiquées et comparées aux résultats obtenus par simulation MC2-NP sur la figure III.49.

Les paramètres déduit des images MEB on été intégrés dans la simulation MC2-NP tels que :

- ouverture des pores 40 nm ;
- profondeur 70 nm ;
- taux de recouvrement à 19 %.

Les calculs du coefficient de réflexion élastique ont été réalisés en utilisant les libres parcours moyens λ_{ico} (cf. paragraphe III.4.2.1). Les résultats obtenus par la simulation MC2-NP sont présentés sur la figure III.49. Ces valeurs sont comparées avec celles obtenues expérimentalement. Les barres d'incertitudes sur l'expérience étant de l'ordre de 5%, nous constatons que les lignes obtenues sont très similaires.

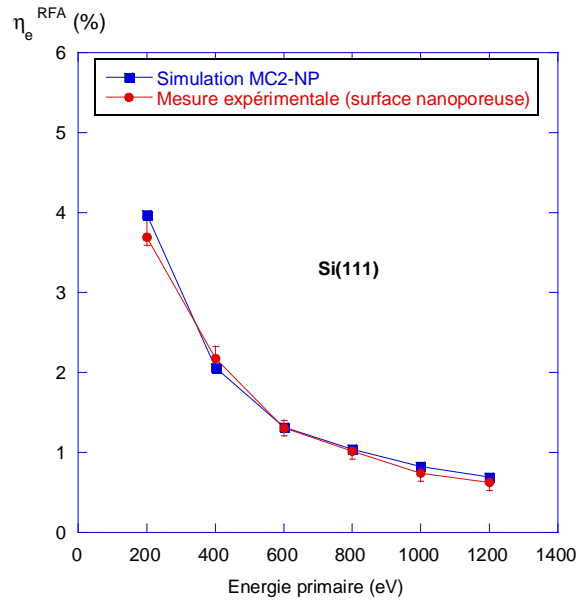


Figure III.49 : résultats expérimentaux du coefficient η_e^{RFA} pour un substrat du Si(111) nanoporeux comparés aux résultats de la simulation MC2-NP

La figure III.50 représente l'évolution du coefficient de réflexion élastique en fonction du diamètre des pores et du taux de recouvrement. En toute logique lorsque le diamètre du pore est nul on retrouve une surface plane, dans le cas d'un diamètre égal à 110 nm (limite technologique de fabrication du masque AAO), on retrouve aussi une surface plane puisque le taux de recouvrement en trous est égal à 100%.

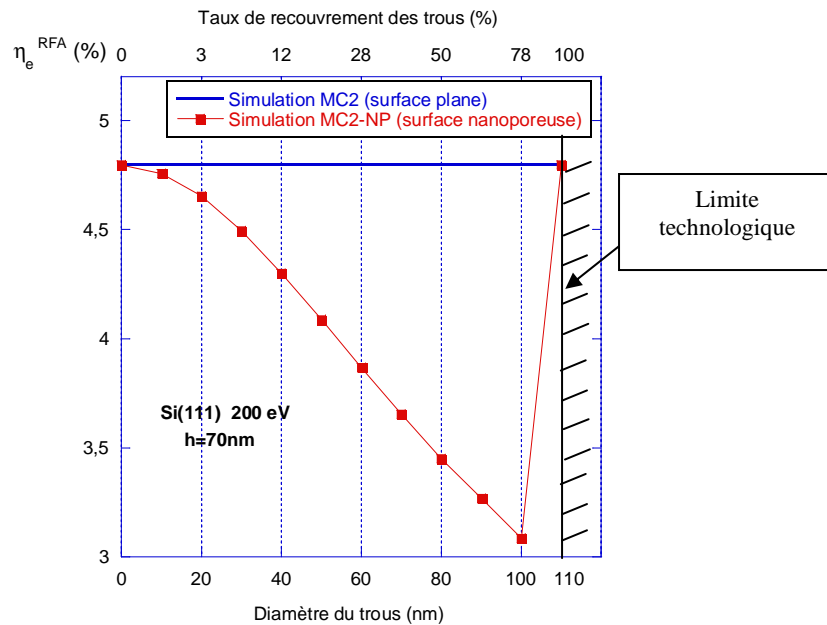


Figure III.49 : variations du coefficient de réflexion élastique en fonction du diamètre et du taux de recouvrement des nanopores sur une surface de Si (111) à 200 eV

Lorsqu'on augmente le diamètre des pores on augmente la quantité de porosité. Ceci implique une diminution globale du nombre d'électrons réfléchis élastiquement par l'échantillon ce qui correspond à l'effet d'ombrage des nanopores.

Conclusions

Sur la base de traversées de couches atomiques d'échantillon cristallin par des électrons, une nouvelle simulation Monte Carlo a été développée permettant de modéliser le cheminement des électrons dans la matière. Cette simulation tient compte de l'arrangement atomique du substrat et des excitations de surfaces. On s'est attaché à mieux décrire les phénomènes physiques qui apparaissent lors de ces cheminements. Notre attention s'est portée ensuite sur l'étude des divers processus qui engendrent des pertes énergétiques de surface et les arrangements atomiques. Nous avons essayé par la suite de trouver une formulation analytique simple permettant de calculer le pourcentage d'électrons réfléchis élastiquement η_e^{RFA} dans le but d'avoir un outil simple pour le calcul du η_e^{RFA} sans avoir recours à un programme informatique. Enfin, On a démontré que la surface de silicium nano structurée fait varier l'intensité du pic élastique. La simulation MC2-NP développée associée aux résultats expérimentaux permet d'estimer la profondeur des nanopores en complément de la technique d'imagerie MEB.

Références bibliographiques

- [1] H. R. Ritchie, *Phys. Rev.* 106 (1957) 874-881
- [2] C. J. Powell, J. B. Swan, *Phys. Rev.* 115 (1959) 869-875.
- [3] C. J. Powell, J. B. Swan, *Phys. Rev.* 116 (1959) 81-84.
- [4] B. Gruzza, C. Pariset, *Phys. Scrip.* 39 (1989) 508-512.
- [5] H. Raether, *Springer Tracts in Modern Physics* (Springer Verlag Berlin, Heideberg, New York, 1980) Vol.88.
- [6] Y. F. Chen, P. Su, C.M. Kwei, C.J. Tung, *Phys. Rev. B* 47(1994) 17547-17555.
- [7] C. J. Powell, A. Jablonski, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 28 (1999) 19.
- [8] Y. F. Chen, *Surf. Sci.* 519 (2002) 115-124.
- [9] Y. F. Chen, *Surf. Sci.* 345 (1996) 213-221.
- [10] C. M. Kwei, C.Y. Wang, C. J. Tung, *Surf. Interf. Anal.* 26 (1998) 682-688.
- [11] W. S. M. Werner, W. Smekal, C. Tomastik, H. Stori, *Surf. Sci.* 486 (2001) L461-466.
- [12] K. Salma, Z.J. Ding, H.M. Li, Z.M. Zhang, *Surf. Sci.* 600 (2006) 1526-1539.
- [13] N. Pauly, S. Tougaard, F. Yubero, *Surf. Interface Anal.* 37 (2005) 1151-1157.
- [14] N. Pauly, S. Tougaard and F. Yubero, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 35402-35413.
- [15] N. Pauly, S. Tougaard, *Surf. Sci.* 601 (2007) 5611-5615.
- [16] N. Pauly, S. Tougaard, *Surf. Interf. Anal.* 41 (2009) 735-740.
- [17] N. Pauly, S. Tougaard, *Surf. Interf. Anal.* 40 (2008) 731-733.
- [18] S. Tougaard, I. Chorkendorff, *Phys. Rev. B* 35 (1987) 6570-6577.
- [19] F. Yubero, S. Tougaard, *Surf. Interf. Anal.* 19 (1992) 593-607.
- [20] F. Yubero, D. G. Fujita, B. Ramskov, S. Tougaard, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 9719-9727.
- [21] F. Yubero, D. G. Fujita, B. Ramskov, S. Tougaard, *Phys. Rev. B* 53 (1996) 9728-9732.
- [22] W. S. M. Werner, *Surf. Interf. Anal.* 31 (2001) 141-176.
- [23] W. S. M. Werner, L. Kover, S. Egri, J. Toth, D. Varga, *Surf. Sci.* 585(2005) 85-94.
- [24] R. Oswald, Ph.D. Thesis, *Eberhard - Karls Univ. Tuebingen*, 1992.
- [25] M. Vicanek, *Surf. Sci.* 440 (1999) 1-40.
- [26] K. Tókési, D. Varga, L. Köver, T. Mukoyama, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 76 (1995) 427-432.
- [27] L. Calliari, M. Dapor and M. Filippi, *Surf. Sci.* 601 (2007) 2270-2276.
- [28] C. J. Tung, J. P. Wang, Y.F. Chen and C.M. Kwei, *Nucl. Instr. Meth. B* 108 (1996) 331.
- [29] N. Pauly and S. Tougaard, *Surf. Sci.* 603 (2009) 2158-2162.

- [30] B. Gruzza, S. Chelda, C. Robert. Goumet, L. Bideux, G. Monier, *Surf. Sci.* 604 (2010) 217-226.
- [31] F. Chen, C. M. Kwei, *Surf. Sci.* 365 (1996) 131-140.
- [32] http://www.reunion.iufm.fr/dep/mathematiques/calculsavant/Textes/abaques_droites_paralleles.html (mars 2010).
- [33] G. Alexis, E. Etienne, les méthodes mathématiques de chimie, 1969 Masson.
- [34] A. Angot, Compléments de mathématiques à l'usage des ingénieurs de l'électrotechnique et des télécommunications ,1957 Editions de la revue d'optique.
- [35] S. Tanuma, S. Ichimura, K. Goto, *Surf. Interf. Anal.* 30 (2000) 212-216.
- [36] G. Gergely, M. Menyhard, S. Gurban, J. Toth and D. Varga, *Surf. Interf. Anal.* 36 (2004) 1098 –1101.
- [37] W. S. M. Werner, W. Smekal, C. Tomastik, H. Stori, *Surf. Sci.* 486 (2001) L461-466.
- [38] S. Tougaard and F. Yubero, QUEELS- $\epsilon(k,\omega)$ -REELS: *Software Package for Quantitative Analysis of electron energy loss at surfaces. Version 1.1, 2006. See <http://www.quases.com/>*.
- [39] Bernard Gruzza. Thèse de Docteur es Sciences physiques de l'Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand II, N° d'ordre 389 (1987).
- [40] E. Gallon, *Surf. Sci.* 17 (1969) 486.
- [41] R. Schmid, K.H. Gaukler. H. Seiler, *Scanning Electron Microscopy* 11 (1983) 501-509.
- [42] R. A. Bonham, T. G. Strand, *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 2200-2204.
- [43] S. Mróz, *Progress in surf. Sci.* 48 (1995) 157-166.
- [44] S. Mróz, M. Nowicki, *Surf. Sci.* 297 (1993) 66-70.
- [45] S. Tanuma, C.J. Powell, D.R. Penn, *Surf. Interf. Anal.* 20 (1993) 77.
- [46] S. Tanuma, T. Shiratori, T. Kimura, K. Goto, S. Ichimura and C. J. Powell, *Surf. Interf. Anal.* 37 (2005) 833-845.
- [47] G. Gergely, S. Gurban and M. Menyhard, A. Jablonski, *J. Surf. Anal.* 15 (2008) 159-165.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est d'apporter une compréhension la plus complète possible des processus qui interviennent lorsque les électrons cheminent dans le matériau dans le but de bien appréhender la spectroscopie EPES. Nous avons vu que cette technique d'analyse nécessite un programme informatique d'aide à l'interprétation, c'est pourquoi, nous avons développé une simulation Monte Carlo prenant en compte les processus de diffusion élastique mais aussi les pertes de surface. Nous avons, de plus adapté cette simulation à différentes surfaces transformées à l'échelle micrométrique et nanométrique.

Dans un premier temps, nous avons travaillé sur une simulation déjà existante (MC1), j'ai pu la faire évoluer et l'optimiser afin qu'elle puisse tenir compte de nouveaux paramètres. La simulation MC1 nous a permis de démontrer la sensibilité à l'état de surface des substrats analysés, puisqu'à faible énergie primaire, nous avons montré que 80% des électrons proviennent de la première monocouche atomique. Ainsi, il a été possible de déterminer la composition superficielle de différentes structures. Ensuite, nous avons déterminé les courbes de transmission de l'analyseur HSA et nous avons déduit les modes de croissance d'or sur le substrat d'argent et de cuivre en associant la spectroscopie EPES à la simulation MC1. De part, l'extrême sensibilité de la méthode EPES, nous avons pu souligner aussi l'importance de la rugosité de surface à une échelle micrométrique sur les mesures expérimentales. Nous avons démontré que l'effet de la rugosité augmente avec l'angle d'incidence et l'énergie primaire des électrons. La représentation par une image 3D des électrons réfléchis élastiquement par une surface permet une meilleure interprétation quantitative des résultats expérimentaux obtenus.

Afin d'exploiter au mieux la spectroscopie du pic élastique, nous avons réalisé un nouvel algorithme (MC2) permettant de séparer les phénomènes physiques qui apparaissent lors du cheminement des électrons dans le matériau. Dans le développement de la simulation MC2, nous avons démontré que les processus d'interaction élastique avec les centres diffuseurs et les chocs inélastiques avec les électrons libres du matériau sont deux phénomènes très distinctes. Cette nouvelle simulation MC2 tient compte de deux paramètres importants : l'orientation cristallographique du substrat et les excitations de surfaces. L'effet de l'arrangement atomique du substrat, modifie sensiblement l'intensité des pics élastiques. Les divers processus qui engendrent des pertes énergétiques de surface ont été pris en compte; et nous avons étudié l'influence de ce paramètre sur les mesures EPES.

Des tests de validités de cette simulation ont été effectués sur chaque étape du programme (pertes de surface (entrée et sortie), l'influence de la compacité atomique).

Le modèle analytique reposant sur la série géométrique α^2 proposé dans les années passées, basé sur un nombre infini de plans atomiques parallèles est bien validé par la simulation MC2. Le modèle concerne les simples rétrodiffusions élastiques, mais nous avons montré qu'il reflétait entièrement l'information spectrale $\eta_e(E)$. Par la suite, nous avons cherché à obtenir des formulations simples et exploitables pour l'interprétation des résultats obtenus par la simulation MC2 et pour un analyseur RFA. Notre attention s'est portée sur l'obtention des formules analytiques utiles à l'interprétation des mesures EPES sans l'appui du programme de simulation. Ensuite, nous avons étudié des surfaces planes et nanoporeuses de Si(111). Dans ce cadre nous avons déterminé le libre parcours moyen inélastique dans une plage d'énergie allant de 200 eV à 600 eV. Enfin, une simulation MC2-NP (*Monte Carlo des surfaces Nanoporeuses Périodiques*) associée aux résultats EPES expérimentaux a permis de déterminer les paramètres physiques des surfaces nanoporeuses sans avoir recours à d'autres techniques ex-situ.

Au terme de ce travail, il paraît tout à fait intéressant de suggérer des études complémentaires. En particulier de faire une étude précise sur la détermination du libre parcours moyen inélastique dans toute la gamme d'énergie et pour différents éléments. $\eta_e^{1RFA}(E)$ est un facteur essentiel dans la théorie de l'EPES, nous l'avons obtenu par simulation, il serait intéressant de pouvoir le calculer à l'aide d'autres méthodes si possibles expérimentales.

Une évolution future de la simulation permet d'envisager le développement des modèles prenant en compte la forme géométrique de structures nanométriques en trois dimensions (pores, pyramides,.....) et d'adapter la simulation pour différents matériaux binaires et alliages.

La spectroscopie EPES (Elastic Peak Electron Spectroscopy) permet de mesurer le pourcentage η_e d'électrons rétrodiffusés élastiquement par la surface d'un échantillon soumis à un bombardement électronique. C'est une méthode non destructive et extrêmement sensible à la surface. L'objectif de ce travail est de modéliser le cheminement des électrons élastiques dans la matière grâce à une simulation informatique basée sur la méthode Monte Carlo. Cette simulation contribue de manière essentielle à la connaissance et à l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus par spectroscopie EPES. Nous avons, de plus, adapté cette simulation à différentes surfaces transformées à l'échelle micrométrique et nanométrique. A l'aide d'une méthode originale, basée sur une description couche par couche du matériau, j'ai réalisé un programme informatique (MC1) rendant compte du cheminement des électrons élastiques dans les différentes couches du matériau. Le nombre d'électrons ressortant de la surface dépend de nombreux paramètres comme : la nature du matériau à étudier, l'énergie des électrons incidents, l'angle d'incidence, les angles de collection des analyseurs. De plus, je me suis intéressé à l'effet de la rugosité de la surface et j'ai démontré qu'elle joue un rôle déterminant sur l'intensité du pic élastique. Ensuite, grâce à l'association de la spectroscopie EPES et de la simulation Monte Carlo, j'ai déduit les modes de croissance de l'or sur substrat d'argent et de cuivre. Les effets de l'arrangement atomique et des pertes énergétiques de surfaces ont ensuite été étudiés. Pour cela, une deuxième simulation MC2 tenant compte de ces deux paramètres a été réalisée permettant d'étudier les surfaces à l'échelle nanométriques. Ces paramètres jusqu'alors non pris en compte dans notre simulation MC1, jouent un rôle essentiel sur l'intensité élastique. Ensuite, j'ai obtenu une formulation simple et exploitable pour l'interprétation des résultats obtenus par la simulation MC2 pour un analyseur RFA. Afin de valider, les différents résultats de la simulation MC2, j'ai réalisé des surfaces de silicium nano-structurées, à l'aide de masques d'oxyde d'alumine réalisés par voie électrochimique. J'ai pu créer des nano-pores par bombardement ionique sous ultravide sur des surfaces de silicium. Afin de contrôler la morphologie de la surface, j'ai effectué de l'imagerie MEB ex-situ. La simulation Monte Carlo développée associée aux résultats EPES expérimentaux permet d'estimer la profondeur, le diamètre et la morphologie des pores sans avoir recours à d'autres techniques ex-situ. Cette simulation MC2 permet de connaître la surface étudiée à l'échelle nanométrique.

Mots clés : Ultra Haut Vide (UHV), Méthode Monte-Carlo, Elastic Peak Electron Spectroscopy (EPES), Masque Oxyde d'Alumine (AAO), Surface

rugueuse, Structure cristalline, excitation de surface (SEP), libre parcours moyen élastique (IMFP).

EPES (Elastic Peak Electron Spectroscopy) allows measuring the percentage η_e of elastically backscattered electrons from the surface excited by an electron beam. This is a non destructive method which is very sensitive to the surface region. The aim of this work is to model the trajectory of elastic electrons in the matter with a computer simulation based on Monte Carlo method. This simulation allows interpreting experimental results of the EPES spectroscopy.

We have moreover adapted this simulation for different surfaces transformed to micrometer and nanometer scales. Using an original method, based on a description of material layer by layer, I realized a computer program (MC1) that takes into account the path of elastic electrons in different layers of material. The number of electrons emerging from the surface depends on many parameters such as: the electron primary energy, the nature of the material, the incidence angle and the collection angles of the analyzer. In addition, I was interested in the effect of surface roughness and I showed that it plays an important role in the intensity of the elastic peak. Then, through an association of the EPES and the Monte Carlo simulation results, I deduced the growth patterns of gold on silver and copper substrates. The effects of the atomic arrangement and the surface excitations were then studied. For this, a new simulation MC2 that takes into account these two parameters has been developed to study nanoscale surfaces. These parameters not previously included in our MC1 simulation play an important role in the elastic intensity. Then I have got a simple formula for interpreting the results obtained by the simulation for a RFA analyzer. To validate the different results of the simulation MC2, I realized nano-structured silicon surfaces, using aluminium oxide masks. Nano-pores have been created by Ar^+ ions bombardment in UHV chamber on silicon surfaces. To control the morphology of the surfaces, I realized SEM images (Techinauv Casimir) ex-situ. The Monte Carlo simulations, developed here, associated with the EPES experimental results can estimate the depth, the diameter, the morphology of pores without the help of other ex-situ techniques.

Keywords: Ultra High Vacuum (UHV), Monte-Carlo simulation, Elastic electron backscattering (EPES), Surface roughness, Low index single crystals, Surface structure, Surface excitation parameter (SEP), inelastic mean free path (IMFP).